

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Variación de la estequiometría en el sistema Ba La FeO
($0 < x < 1$). x 1- x 3- y .**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Marina Parras Vázquez

DIRECTOR:

María Vallet Regi

Madrid, 2015

T 546
PAR
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica

BIBLIOTECA UCM



5303528905

**VARIACION DE LA ESTEQUIOMETRIA
EN EL SISTEMA $\text{Ba}_x \text{La}_{1-x} \text{FeO}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)**

x-53-044112-7

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

N.º Registro 14.448

Marina Parras Vázquez

Madrid, 1989

Colección Tesis Doctorales. N.º 59/89

© Marina Parras Vázquez

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria
Madrid, 1989
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-10868-1989**

MARINA PARRAS VAZQUEZ

VARIACION DE LA ESTEQUIOMETRIA
EN EL SISTEMA $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Directora: Dra. MARIA VALLET REGI
Profesora Titular de Universidad
(Facultad de Ciencias Químicas)

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento: QUIMICA INORGANICA

Año: 1988

A mis padres.

II

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y en el Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Burdeos (Francia), a cuyos directores, Dr. Carlos Pico Marín y Dr. Jean Etourneau, quiero expresarles mi gratitud. Así mismo, agradezco al Dr. Oscar García Martínez, director del Instituto de Química Inorgánica del C.S.I.C., las facilidades que me ha ofrecido para la utilización de los equipos de dicho centro.

Agradezco a la Dra. María Vallet Regi su constante esfuerzo y apoyo durante su labor de dirección de esta tesis.

Mi reconocimiento a los Drs. Miguel Alario Franco y M. Pouchard por los inestimables consejos prodigados que me han sido de gran ayuda. Igualmente, al Profesor Dr. Paul Hagenmuller por haber facilitado mi estancia en Burdeos y por su afable acogida en el C.N.R.S.

A los doctores Jose González Calbet y J. Claude Grenier, por su constante interés y dedicación, mi gratitud más sincera.

No quiero olvidar a los Drs. Leo Fournes y Juan Rodríguez Carvajal por aportar su experiencia en diferentes etapas de este trabajo.

Agradezco a Chus Sayagüés su amistad, su intensa colaboración y los buenos ratos compartidos. Sin todo esto, este trabajo habría sido mucho más difícil.

III

Quiero expresar mi aprecio a las Dras. M. José Torralvo y Rosa Rojas por su afecto y apoyo desinteresado en todo momento.

Al Dr. Alain Wattiaux y a Alfonso García deseo agradecerles su ayuda incondicional, al igual que al resto de mis compañeros.

Un cariñoso recuerdo para Joaquín Garvín por su cordial presencia y su eficaz cooperación.

Finalmente mi gratitud a mis hermanos y a todos mis amigos, especialmente a Gilbert Pouy, Sylvie Pommiers, Régine Court y a Marisa Masa, Gonzalo Riscado, Vicente Iglesias y Luis de Blás por su comprensión y cariñosa presencia.

IV

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. TECNICAS EXPERIMENTALES	
II.1. Análisis de los materiales	29
II.2. Difracción de Rayos X	32
II.3. Análisis termo-gravimétrico y térmico diferencial ..	33
II.4. Microscopía electrónica y difracción de electrones .	34
II.5. Espectroscopía Mössbauer	35
II.6. Medidas magnéticas	37
II.7. Conductividad eléctrica	38
II.8. Bibliografía	39
III. METODOS DE PREPARACION	
III.1. Sistema $BaFeO_{3-y}$	
1. Reacción en estado sólido	41
2. Vía húmeda	43
3. Síntesis de las fases con mayor contenido en oxígeno	44
III.2. Sistema $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}$	
1. Síntesis de las muestras oxidadas	45
2. Síntesis de las muestras reducidas	46
III.3. Bibliografía	47

IV. BaFeO_3 - $\text{BaFeO}_{2.5}$

IV.1. Materiales obtenidos 49

IV.2. Evolución de los materiales con el tiempo 53

IV.3. $\text{BaFeO}_{2.50}$

IV.3.1. Difracción de Rayos X y Microscopía electrónica . 61

IV.3.2. Espectroscopía Mössbauer 86

IV.3.3. Propiedades magnéticas 94

IV.3.4. Conductividad eléctrica 97

IV.3.5. Transformación estructural por la acción del haz
electrónico 99

IV.3.6. Estabilidad térmica 109

IV.4. BaFeO_{3-y}

IV.4.1. Difracción de Rayos X 117

IV.4.2. $\text{BaFeO}_{2.93-2.87}$: simetría hexagonal tipo 12H ... 130IV.4.2.1. Difracción de electrones y Microscopía
electrónica 132IV.4.2.2. Aplicación del método de Rietveld a los datos
obtenidos por difracción de Rayos X para el
afinamiento de la estructura del material
 $\text{BaFeO}_{2.93}$ 139

IV.4.2.3. Propiedades magnéticas 152

IV.4.3. $\text{BaFeO}_{2.65-2.80}$: Simetría hexagonal tipo 6H 155IV.4.3.1. Difracción de electrones y Microscopía
electrónica 156

VI

IV.4.3.2. Espectroscopia Mössbauer	167
IV.4.3.3. Medidas magnéticas	188
IV.4.3.5. Conductividad eléctrica	189
IV.4.4. $\text{BaFeO}_{2.60-2.5+\delta}$	195
IV.4.4.1. Difracción de electrones y Microscopía electrónica	199
IV.5. Bibliografía	218

V. SISTEMA $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$

V.1. Muestras oxidadas	224
V.1.1. Análisis de los materiales	225
V.1.2. Difracción de Rayos X	227
V.1.3. Difracción de electrones y Microscopía electrónica	231
V.1.4. Propiedades magnéticas	247
V.1.5. Conductividad eléctrica	250
V.2. Muestras reducidas	253
V.2.1. Materiales obtenidos	254
V.2.2. Difracción de Rayos X	255
V.2.3. Difracción de electrones	259
V.3. Bibliografía	268

VII

VI. CONCLUSIONES

VII. ANEXO

I. INTRODUCCION

En los óxidos metálicos de estequiometría ABO_3 , cuando el catión A es más voluminoso que B, y de tamaño similar al del oxígeno, se adopta generalmente, la estructura tipo perovskita.

Esta estructura recibe el nombre del mineral $CaTiO_3$ (1), de simetría ortorrómbica (2). El aristotipo, o miembro de mayor simetría de la familia, corresponde al $SrTiO_3$ de simetría cúbica (3).

Este tipo estructural puede describirse como formado por un esqueleto de octaedros $[BO_6]$ que comparten todos sus vértices en las tres direcciones del espacio. Entre ellos quedan poliedros denominados cubooctaedros, cuyos centros constituyen posiciones de coordinación XII, $[AO_{12}]$, en los que se aloja el catión más voluminoso A.

Si los octaedros son regulares, la estructura resultante posee simetría cúbica y corresponde al ya mencionado aristotipo perovskita que aparece representado en la figura I.1.a.

Influencia del tamaño relativo de los cationes:

El primer requisito para que la estructura perovskita sea estable es que lo sea el esqueleto $[BO_6]$. Esta estabilidad requiere que el radio iónico del catión B sea mayor o igual a 0.51 Å. Además el catión A debe ser también de un tamaño adecuado.

V.H. Goldschmidt (4) define una relación entre los radios iónicos de los cationes A y B y del oxígeno mediante un factor de tolerancia t de la forma siguiente :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de los respectivos iones.

Por razones geométricas, a la estructura cúbica le corresponde un valor de $t = 1$.

Desde el punto de vista estructural se observa que en el rango $0.75 < t < 1$, se forma la estructura perovskita. No obstante, hay que tener en cuenta otros factores tales como las coordinaciones de los respectivos cationes que lo forman y el tamaño de A con respecto a B, para que sean estables compuestos con dicha estructura.

Para $0.75 < t < 0.9$, se producen giros cooperativos de los octaedros que hacen que la celda unidad sea mayor que la cúbica de la perovskita y la simetría pasa a ser ortorrómbica o monoclinica. Entre 0.9 y 1.0, los giros de los octaedros son menores y la simetría se reduce a monoclinica. Para valores de t inferiores a 0.75, $r_A < 0.9$, otras estructuras compiten con la perovskita conteniendo a ambos cationes A y B en coordinación octaédrica. En los compuestos $A^{3+}B^{3+}O_3$, con los cationes A y B desordenados, se obtiene la estructura del corindón Al_2O_3 (R3c) (5). Para los compuestos $A^{2+}B^{4+}O_3$, la estructura es la de la Ilmenita (6), derivada del corindón, en la que los cationes A y B se ordenan en los planos (111) de la celda romboédrica.

Cuando el catión A es muy grande, $t > 1.0$, el empaquetamiento tiende a cambiar de cúbico a hexagonal resultando distintas secuencias de apilamiento.

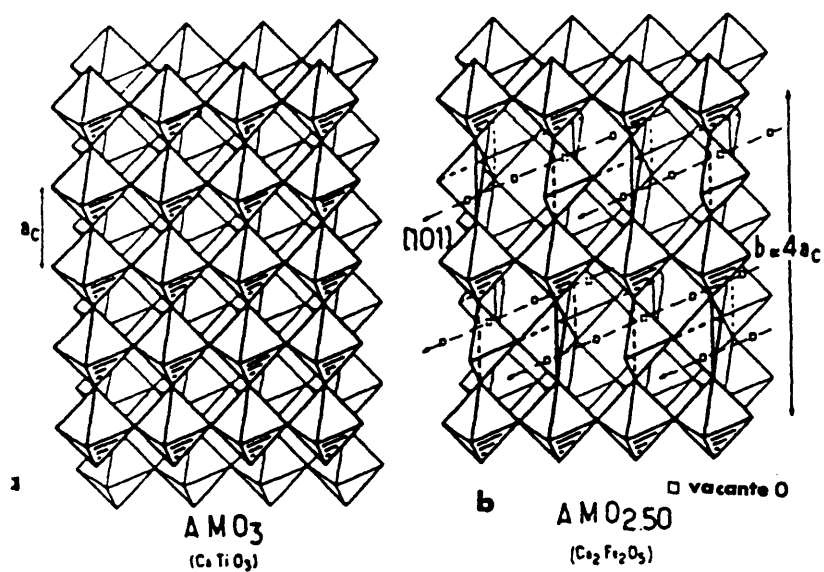


Figura I.1. a. Estructura tipo Perovskita.
b. Estructura tipo Brownmillerita.

Dado que este trabajo , aborda fundamentalmente el estudio de materiales con simetría hexagonal, queremos tratar de un modo más detallado las estructuras que derivan de la perovskita en las que el factor de tolerancia t es mayor que 1.

La estructura perovskita ABO_3 según el eje ternario de la celda cúbica ideal, puede describirse como un apilamiento de capas AO_3 formando un empaquetamiento cúbico de tipo ABC en el que los huecos octaédricos están ocupados por los cationes B. En la figura 1.2, representamos la celda cúbica perovskita en una base hexagonal con el eje c_h a lo largo de la dirección $[111]$.

Los cationes A se sitúan en los vértices de los planos de la base de la celda hexagonal con los oxígenos en las aristas y en el centro de estas caras. El empaquetamiento compacto de estas capas da lugar a la formación de un hueco octaédrico por cada capa AO_3 ocupado por el catión B.

Siguiendo la dirección $[111]$, podemos decir que la perovskita cúbica está formada por tres capas AO_3 por lo que podemos llamarla 3C-cúbica, ya que tres capas AO_3 en un empaquetamiento cúbico son necesarias para describir su celda unidad. En estas estructuras, nos encontramos con octaedros BO_6 compartiendo vértices cuando, al igual que en la perovskita cúbica, el empaquetamiento de las capas AO_3 sea ABC. Por el contrario, si la sucesión de éstas es ABA, los octaedros BO_6 compartirán las caras (figura 1.3). El plano medio de una sucesión ABC, se denota como plano c y el de una sucesión ABA de capas AO_3 como plano h.

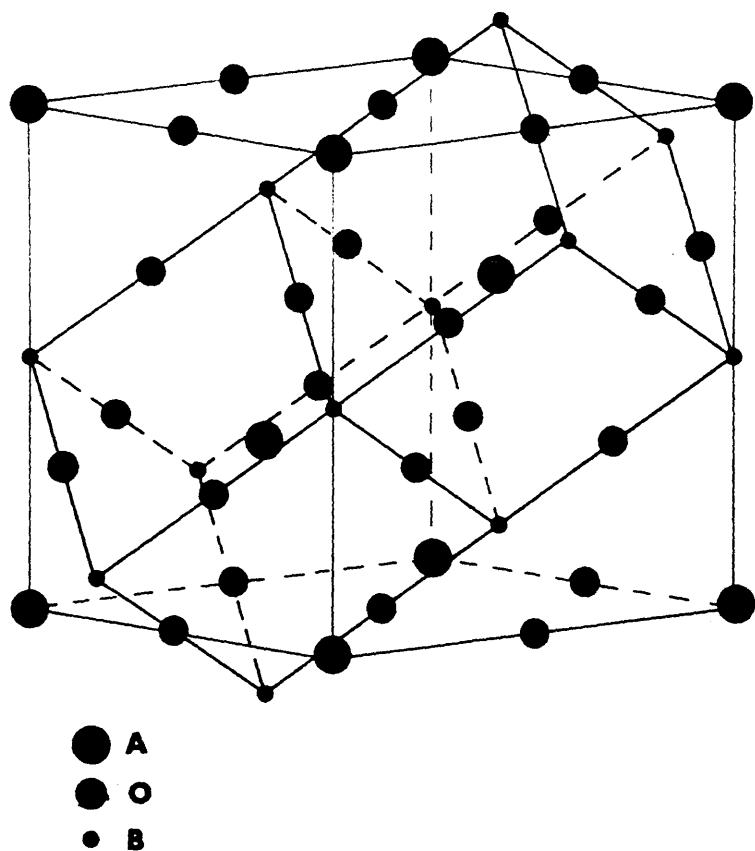


figura I.2. Celda hexagonal correspondiente a una celda cúbica
 tipo perovskita con el eje c_h a lo largo de la
 dirección $[111]_c$.

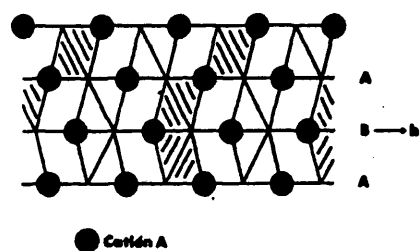
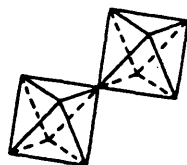
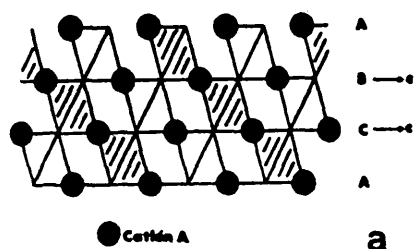


Figura 1.3. a. Sucesión de capas ABC que originan octaedros compartiendo vértices.
 b. Sucesión de capas AB que dan lugar a octaedros compartiendo caras.

En la figura I.4, representamos de forma esquemática (7) la disposición de las capas AO_3 en la perovskita cúbica en comparación con un empaquetamiento hexagonal ABA de capas AO_3 . Este último tipo estructural, es el que presenta, entre otros, el $BaNiO_3$ (8) y se denomina 2H : dos capas AO_3 son necesarias para describir su celda unidad y su simetría es hexagonal.

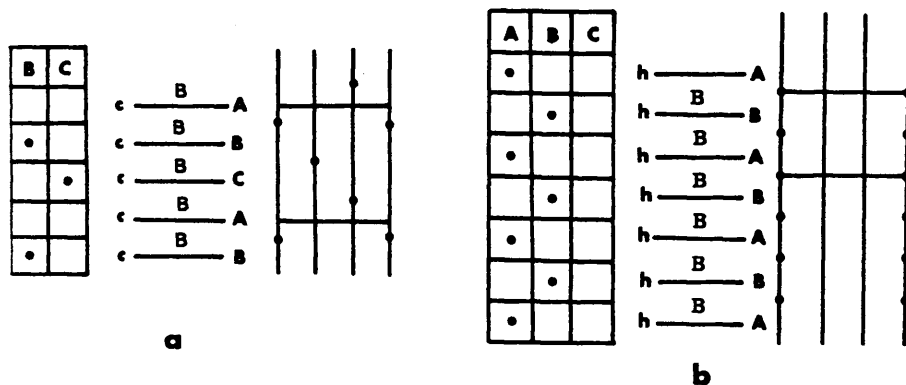


Figura I.4. Representación esquemática de la disposición de las capas AO_3 :

- En una perovskita cúbica
- En una perovskita hexagonal.

Las posibilidades de secuencias de capas AO_3 , tanto en empaquetamiento hexagonal como cúbico, son prácticamente infinitas. Sin embargo, hay que considerar que el empaquetamiento hexagonal de estas capas origina una considerable pérdida en el valor de la energía de Madelung como consecuencia de las repulsiones entre los cationes B que ocupan octaedros que comparten caras. Factores como el enlace B-B o la covalencia B-O u otros, han de compensar esta pérdida y estabilizar el empaquetamiento hexagonal frente al cúbico. Así, probablemente debido a estas interacciones metal-metal, el número de secuencias conocidas de estas capas es limitado. Algunas de ellas, son las que corresponden al, BaMnO_3 o BaRhO_3 (9,10) BaTiO_3 (11), BaRuO_3 (12) y BaCrO_3 (13).

En la estructura del BaMnO_3 , alternan capas hexagonales y cúbicas en una secuencia ABCBA. La celda unidad contiene cuatro capas AO_3 , por ello se representa como: 4H-Hexagonal.

El tipo 6H-hexagonal del BaTiO_3 , se forma si se produce algo de Ti (III) o se introducen dos cationes B diferentes (14). Es una estructura con una secuencia de capas ABCACBA, correspondiente a un empaquetamiento hexagonal de cada tres capas. Son necesarias seis capas AO_3 para definir su celda unidad, por ello se representa como 6H-hexagonal. De entre los óxidos con dos cationes B diferentes, tanto $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{MoO}_9$ (15), como $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{UO}_9$ (16) presentan este tipo estructural.

Si la secuencia de capas es ABCBCACABA, es decir, con dos empaquetamientos hexagonales de cada tres, los cationes B se encuentran formando cadenas de tres octaedros que comparten

caras a lo largo del eje c . Esta estructura se puede encontrar, entre otros, en el BaRuO_3 . La celda unidad contiene nueve capas AO_3 , tratándose, por tanto, de una 9H-hexagonal.

La simetría hexagonal tipo 12H corresponde a una secuencia de apilamiento ABCACABCACAB. Son necesarias 12 capas AO_3 para definir su celda unidad y es la presentada entre otros por el óxido de bario y cromo BaCrO_3 .

En la figura I.5 representamos todos los tipos estructurales descritos anteriormente en los que desde la perovskita cúbica ideal, hasta la estructura 2H va aumentando progresivamente el número de empaquetamientos hexagonales (17).

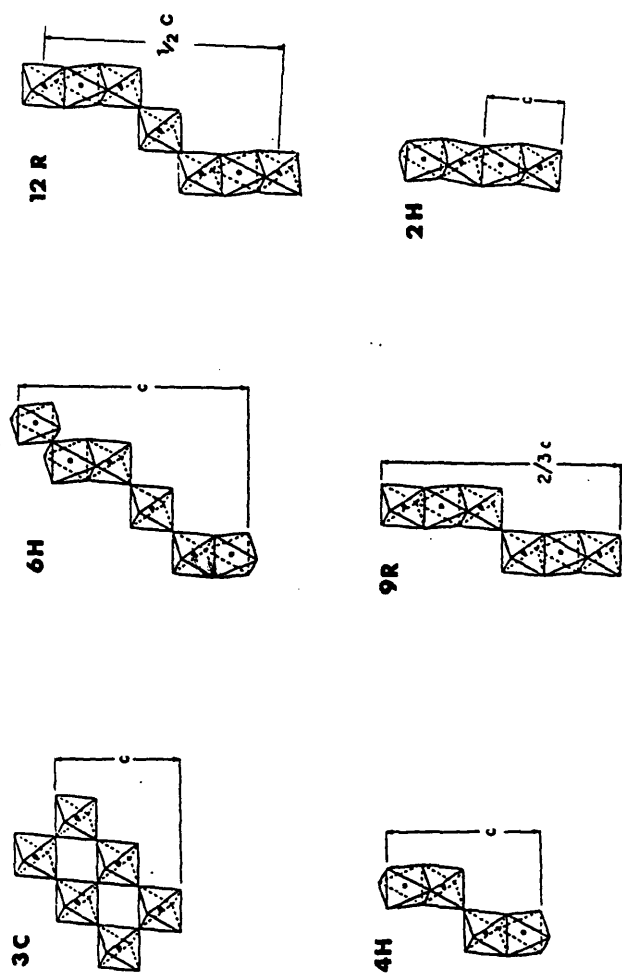


Figura 1.3. Representación de diferentes tipos estructurales, en los que se observa un aumento de las capas empaquetadas hexagonalmente desde la perovskita cúbica hasta el tipo 2H

Hasta ahora, sólo nos hemos referido a las perovskitas estequiométricas ABO_3 . De ellas existe una amplia bibliografía (1,18). Sin embargo, es bien conocido el hecho de que un gran número de los compuestos que presentan esta estructura (19,20) tienen la capacidad de variar enormemente su composición. Es precisamente esta característica lo que permite una gran variedad de propiedades físico-químicas y, consecuentemente, un gran potencial de aplicaciones tecnológicas. Entre los óxidos metálicos con esta estructura, o derivada de ella, se conocen materiales con interesantes propiedades magnéticas (21), ópticas(22), eléctricas (23), materiales ferroeléctricos (24), materiales superconductores (25)... El estudio de la no estequiometría en estos compuestos es de gran importancia ya que puede permitir la fabricación de materiales con propiedades específicas perfectamente determinadas.

En este tipo estructural hay tres posibilidades de variación de la composición :

1. Variaciones en la subred catiónica

1.1 Variaciones en el grado de ocupación de las posiciones A :

Da lugar a un margen de composición $\text{A}_{1-y}\text{BO}_3$. Un caso muy conocido de este tipo de no estequiometría, lo constituyen los bronceos cúbicos (26).

1.2 Variaciones en el grado de ocupación de las posiciones B :

Parece poco probable la existencia de vacantes catiónicas B ya que el armazón de la estructura perovskita lo constituye justamente esta subred. La formación de este tipo de vacantes no es energéticamente favorable (gran carga formal y pequeño tamaño de los huecos correspondientes a las posiciones catiónicas B). Sin embargo, se han citado algunos ejemplos de este tipo de vacantes (27).

2. Variaciones en la subred aniónica

Si se produce una pérdida de oxígeno, ésta debe ir acompañada de una disminución en el estado de oxidación de al menos uno de los cationes. Para que exista este tipo de variación de composición es necesario que uno o los dos cationes puedan coexistir en diferentes estados de oxidación manteniéndose aproximadamente la estructura.

Numerosos estudios han sido realizados sobre variaciones de composición en fases con estructura perovskita con deficiencia aniónica. Una manera de introducir este tipo de variación de composición es controlando las condiciones de temperatura y presión de oxígeno de la síntesis. Esto da lugar a compuestos del tipo ABO_{3-y} . El orden de los defectos en estos óxidos, da lugar a superestructuras de la celda básica perovskita. Numerosos sistemas de este tipo han sido estudiados. Entre ellos, podemos citar el $CaMnO_{3-x}$ (28),

LaNiO_{3-x} (29), SrFeO_{3-x} (30), ... En este último, cuando $x = 0.5$, la estructura adoptada es la Brownmillerita (31) que puede considerarse derivada de la perovskita con 1/6 de las posiciones oxígeno vacías y ordenadas en la dirección [101] perovskita en un plano (0k0) de cada dos. Resulta así una secuencia de capas de octaedros y tetraedros que alternan a lo largo del eje b_c (figura I.1.b.). La relación entre ambas celdas es : $a_B = a_c \sqrt{2}$, $b_B = 4a_c$ y $c_B = a_c \sqrt{2}$. Como ya indicábamos, algunos compuestos con esta estructura son $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (31,32) y $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (33,34). No ocurre igual con la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (35) cuya estructura resulta de la pérdida de uno solo de los oxígenos del octaedro MnO_6 por lo que, para conseguir la estequiometría adecuada, todos los octaedros pierden un oxígeno dando lugar a una estructura formada por pirámides de base cuadrada unidas por los vértices en las tres direcciones del espacio. De igual forma, el modelo estructural propuesto para el material $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (36) puede describirse como formado por una secuencia de planos de octaedros que alternan ordenadamente con otros plano-cuadrados en la dirección [110] de la perovskita.

Esto indica que para una misma estequiometría, las vacantes oxígenos pueden ordenarse de distintas formas dependiendo, entre otros factores de la preferencia en el índice de coordinación del ión metálico de

transición

Otra forma de crear deficiencia aniónica en este tipo de compuestos, es sustituyendo uno o los dos cationes por otros en distinto estado de oxidación. Un ejemplo es el sistema $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-LaFeO}_3$, en el que puede suponerse la existencia de situaciones intermedias entre la brownmillerita y la perovskita por sustitución en el LaFeO_3 de los cationes La^{3+} por Ca^{2+} . Estas fases han sido estudiadas por Grenier *et al* (37,38).

Su trabajo, revela la existencia de una serie homóloga de fases de fórmula general $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ en la que (n-1) capas de octaedros alternan con una de tetraedros a lo largo del eje b. Sin embargo, hasta ahora sólo cuatro miembros de esta familia han sido aislados : n = 2 tipo brownmillerita, n = * tipo perovskita y un miembro intermedio, n = 3 de composición $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_8$, en el que la secuencia son dos capas de octaedros separadas por una de tetraedros a lo largo del eje b. Recientes estudios (39,40) indican que la no estequiometría en este sistema es muy compleja dependiendo incluso de los métodos de preparación. Por último, un nuevo óxido correspondiente al término n = 4 ha sido recientemente encontrado (41) en el sistema $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-CaTiO}_3$.

En el caso de las perovskitas hexagonales (t>1), los sistemas más estudiados hasta ahora han sido : BaMnO_{3-y} , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$, $\text{BaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$, BaFeO_{3-x} y

BaCoO_{3-y} .

El sistema BaMnO_{3-x} ha sido estudiado por difracción de rayos X por T. Negas *et al* (42) llegando a un esquema detallado de las fases y composiciones obtenidas en función de la temperatura y la presión en la síntesis. Obtienen cinco tipos estructurales diferentes, incluyendo una fase 6H en la que la secuencia de capas es distinta de la 6H- BaTiO_3 .

El sistema BaCoO_2 - BaCoO_{3-y} ha sido estudiado por distintos autores. B. Gushe (43) aísla tres fases de composiciones $\text{BaCoO}_{2.85}$, $\text{BaCoO}_{2.31}$ y $\text{BaCoO}_{2.23}$. T. Negas (44), confirma la existencia de una fase hexagonal y caracteriza otras dos de composición indeterminada : Una variedad 12H y otra perovskita deformada. M. Zanne *et al* (45), ponen en evidencia la existencia de cuatro fases nuevas en el sistema confirmando las que ya existían anteriormente.

El sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ha sido igualmente estudiado por T. Negas (46) que caracteriza siete fases deficitarias en oxígeno.

Sin embargo, la distribución de vacantes en estos sistemas es poco conocida. Tan solo algunas composiciones han sido estudiadas por microscopía electrónica o difracción de neutrones. A. Jacobson (47) estudia las fases de Sr-Ba-Mn de composición nominal $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.84}$ y $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.98}$ encontrando que las vacantes se agrupan de tal forma que mientras que

los Mn^{4+} permanecen en coordinación octaédrica, una cierta cantidad de Mn^{3+} se estabilizan en bipirámides trigonales, de coordinación [5], que comparten las aristas.

La fase $\text{BaCoO}_{2.6}$ de tipo 12H, ha sido estudiada por microscopía electrónica y difracción de neutrones (48) El Co^{3+} se encuentra en las posiciones octaédricas mientras que todos los Co^{4+} están en posiciones tetraédricas.

Las fases Ba-Fe-Mn-O han sido recientemente estudiadas por espectroscopía Mössbauer y difracción de neutrones por V. Caignaert (49) presentando estas perovskitas hexagonales a partir de bloques M_2O_9 , M_3O_{13} y M_4O_{15} (2,3 y 4 octaedros que comparten caras). El Fe^{3+} se localiza preferentemente en los M_2O_9 e, igualmente, las vacantes oxígeno en las capas AO_3 de este bloque.

A continuación presentamos un resumen de los trabajos que han sido publicados hasta ahora en el sistema Ba-La-Fe-O objeto de este trabajo:

Trabajos anteriores

Los primeros estudios en el sistema BaFeO_{3-y} fueron realizados por J. Frankuchen, R. Ward y H. Erchark (50) en 1946 que obtienen un óxido de Bario y hierro, de composición $\text{BaFeO}_{2.56}$, al que atribuyen una simetría cúbica y un parámetro de red doble

con respecto a la celda perovskita $a = 8.04 \text{ \AA}$.

Posteriormente, W. Malinofsky y H. Kedesdey (51), ponen en evidencia la existencia en el sistema BaFeO_{3-x} , de dos variedades cristalinas isomorfas con BaTiO_3 : Una forma hexagonal y otra tetragonal.

B.E. Gushee, L. Katz y R. Ward (43) atribuyen una estructura hexagonal a $\text{BaFeO}_{2.74}$ con parámetros de red $a = 5.76 \text{ \AA}$ y $c = 13.9 \text{ \AA}$

En 1961 S.W. Debyshire *et al* (52) afirman haber preparado la fase estequiométrica BaFeO_3 de simetría cúbica y parámetro cristalino $a = 4.02 \text{ \AA}$.

H.J. Van Hook (53) trabajando sobre presión de oxígeno variable, pone en evidencia dos fases : una fase de alta temperatura no identificada obtenida a temperaturas superiores a 915°C , y otra hexagonal estable en un amplio margen de composición obtenida a temperaturas menores de 915°C .

J.B. MacChesney (54) encuentra fases de simetría hexagonal hasta la composición $\text{BaFeO}_{2.80}$. A partir de ésta para contenidos en Fe^{4+} menores del 60%, una región bifásica $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y hexagonal y la ferrita con ausencia total de Fe^{4+} , $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Esta última sería isoestructural con $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, de simetría ortorrómbica. Estudia las propiedades magnéticas de la fase $\text{BaFeO}_{2.98}$ y realiza un estudio por espectroscopía Mössbauer en cuatro fases del sistema (55).

S. Mori (56,57) anuncia la existencia de seis fases dentro del sistema BaFeO_3 - $\text{BaFeO}_{2.5}$. Entre ellas, la hexagonal descrita anteriormente. Para la fase $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, S. Mori indica una simetría triclinica en contradicción con los resultados de J.B. MacChesney.

Estas fases fueron posteriormente estudiadas por Ichida *et al* por espectroscopía Mössbauer (58).

T. Negas y Roth (59) encuentran entre 960°C y 1050°C una fase de simetría tetragonal, derivada de la perovskita, con un gran número de líneas suplementarias.

M. Zanne (60) estudia también el sistema BaFeO_{3-x} encontrando una fase tetragonal de composición $\text{BaFeO}_{2.56}$. Junto a ésta, las ya descritas hexagonales y la ferrita de Fe^{3+} , $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ que, para este autor, tiene simetría ortorrómbica. Ponen igualmente en evidencia la existencia de una fase hexagonal tipo 12H obtenidas al someter las hexagonales tipo 6H a distintas presiones de oxígeno. Estudia también las propiedades eléctricas y magnéticas (61,62) de algunas de estas fases.

E. Luccinni *et al* (63) en 1973 estudian la fase $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ corroborando la simetría ortorrómbica de ésta pero doblando el valor del eje c con respecto a los parámetros de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Las fases tipo 12H han sido estudiadas por espectroscopía Mössbauer por Y. Takeda *et al* (64).

Sin embargo, el único estudio de la distribución de las vacantes en el sistema, ha sido realizado por difracción de neutrones y microscopía electrónica por A.J. Jacobson (65) y J.L. Hutchinson (66), respectivamente, sobre la fase hexagonal de tipo 6H de composición $\text{BaFeO}_{2.79}$.

En el sistema $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, a nuestro conocimiento, solo una fase de composición $\text{Ba}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.39}$ ha sido sintetizada. En este trabajo, A. Sekina *et al* (67) estudian la conductividad

eléctrica de las fases $A_2LaFe_3O_{8+x}$ (A:Ca,Sr,Ba).

Este resumen bibliográfico, permite señalar tres puntos importantes que nos condujeron a estudiar de una forma sistemática el sistema $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}$:

1. La existencia de un gran número de contradicciones en la simetría de ciertas fases en el sistema $BaFeO_{3-y}$
2. El escaso conocimiento de la distribución de las vacantes en las perovskitas hexagonales.
3. La ausencia de estudios realizados en el sistema Ba-La-Fe-O

En el trabajo que presentamos el sistema ha sido dividido en dos grupos :

- $BaFeO_{3-y}$ ($x = 1$)

Las distintas condiciones de síntesis utilizadas (P_{O_2} , T) nos permiten obtener un amplio número de fases $BaFe^{3+,4+}O_{3-y}$ con distinta composición en oxígeno con objeto de intentar buscar un modelo estructural del orden de las vacantes en el mismo.

- $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}$ ($0 < x \leq 1$)

Como ya indicábamos anteriormente, otra forma de crear vacantes aniónicas es sustituyendo uno de los cationes por otro en distinto estado de oxidación.

En este caso, la deficiencia en oxígeno viene determinada por la variación de la composición en la subred catiónica B. Sin embargo, y además de esto, las distintas condiciones de síntesis

utilizadas, han conducido, para una composición fija de bario y lantano, a la obtención de fases donde todo el hierro está en estado de oxidación +3 ó +3 y +4, obteniéndose, pues, distintas concentraciones de vacantes (y). Al igual que en el caso anterior, se ha realizado el estudio del orden de las mismas.

La difracción de rayos X, la espectroscopía Mössbauer y, mas especialmente, la difracción de electrones y la microscopía electrónica han sido las técnicas utilizadas en el estudio de la variación de la composición en el sistema $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$.

BIBLIOGRAFIA

1. O. Muller y R. Roy " The Major Ternary Structural Families ". Springer Verlag. Berlín (1974).
2. M.F. Kay y P.C. Bailey, Acta Crystallogr. 10, 219 (1957).
3. H.D. Megaw " Crystal Structures, a working approach " (1973).
4. V.H. Goldschmidt " Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII" (1927-28).
5. S.J. Scheneider, R.S. Roth y J.L. Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand., 65A, 345 (1961).
6. A.F. Wells " Structural Inorganic Chemistry" Oxford University Press. Oxford (1975) 4a Ed.
7. L. Katz y R. Ward, Inorganic Chem., 3,2, 205 (1964).
8. J.J Lander, Acta Crystallogr. ,4, 148 (1951).
9. A. Hardy, Acta Crystallogr., 15, 179 (1962).
10. B.L. Chamberland y J.B. Anderson, J. Solid State Chem., 39, 114 (1981).
11. R.D. Burbank y H.T. Evans, Acta Crystallogr., 1, 330 (1948).
12. P.C. Donhove, L. Katz y R. Ward, Inorg. Chem., 4,3, 306 (1964)
13. B.L. Chamberland, Inorg. Chem., 8, 286 (1968).
14. J.G. Dikson, L. Katz y R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 83,

3026 (1961).

15. A. Patterson, C.W. Moeller y R. Ward, *Inorg. Chem.*, **1**, 790 (1962).
16. A.N. Sleight y R. Ward, *Inorg. Chem.*, **1**, 790 (1962).
17. J.M. Longo y J.A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, **3**, 687 (1968).
18. F.S. Galasso " Structure, Properties and preparation of perovskites type compounds". Ed. Pergamon Press, Londres (1975)
19. J.B. Goodenough y J.M. Longo, *Landolt-Börnstein Tables, Group III, 4, a*, Springer-Verlag (1970).
20. C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan y K. Vidysagar, *Indian J. Chem.*, **23A**, 265 (1984).
21. P. Coppens y M. Eibschütz, *Acta Crystallogr.*, **19**, 524 (1965)
22. I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F. Mirishili, *Kristallografiya* **13**, 33 (1968).
23. U. Balachandran y N.G. Eror, *J. Solid State Chem.*, **39**, 351 (1981).
24. N.G. Eror y D.M. Smyth, *J. Solid State Chem.*, **24**, 235 (1978).
25. H. Maeda, Y. Tamaka, M. Fukutomi y T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27(2)**, (1988).
26. T. Tkshon y R.J.D. Tilley, *Chem. Scripta*, **16**, 1 (1980).
27. A. Reller, J.M. Thomas, D.A. Jefferson y M.K. Lippal, *Proc.*

- R. Soc. London, **A394**, 223 (1984).
28. K.R. Poppelmeyer, M.E. Leonowick y J.M. longo, J. Solid State Chem., **44**, 89 (1982).
29. B.C. Tolfield, C. Greaves y B.E.F. Fender, Mat. Res. Bull., **10**, 737 (1975).
30. M.J. Sayagués de Vega, Tesina de Licenciatura, Universidad Complutense de Madrid, (1988).
31. E.F. Bertaut, P. Blum y A. Sagnieres, Acta Crystallogr., **12**, 149 (1959).
32. J. Berggren, Acta Chem. Scand., **25**, 3616 (1971).
33. C. Greaves, A.J. Jacobson, A.J. Tofield y B.E.F. Fender, Acta Crystallogr., **B31**, 641 (1975).
34. R. Shin, M. Yonemura y J. Iwaka, Mat. Res. Bul., **13**, 1017, (1978).
35. M. Von Harder, H.K. Muller-Buschaun, Z. Anorg. Alleg. Chem., **484**, 189 (1980).
36. J.M. González-Calbet, M.J. Sayagués y M. Vallet Regi , Solids State Ionics (1988), en prensa.
37. J.C. Grenier, J. Darriet , M. Pouchard y P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., **11**, 1219 (1978).

38. J.C. Grenier, Tesis Doctoral, Universidad de Burdeos I, (1978).
39. M. Alario Franco, J.M. González Calbet, M. Vallet Regi y J.C. J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 49, 219 (1983).
40. J.M. González Calbet, M. Vallet Regi, M.A. Alario Franco y J.C. Grenier, Mat. Res. Bull., 18, 285 (1983).
41. J.M. González Calbet y M. Vallet Regi, J. Solid State Chem., 68, 228 (1987).
42. T. Negas y R. Roth, J. Solid State Chem., 3, 323 (1971).
43. B.E. Gushe, J. Frankuchen, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 79, 5801 (1971)
44. T. Negas y R. Roth, Solid State Chem. Symp. N.B.S. (1971).
45. M. Zanne, A. Cortois y G. Gleitzer, Bull. Soc. Chim. France, N2, 4470 (1972).
46. T. Negas, J. Solid State Chem., 6, 136 (1973).
47. A.J. Jacobson y J.W. Horrox, Acta Crystallogr., B32, 1003,
48. A. Jacobson y J.L. Hutchison, J. Solid State Chem., 35, 334 (1980).
49. V. Caignaert, M. Hervieu, B. Domengés, N. Nguyen, J. Pannetier y B. Raveau, J. Solid State Chem., 73, 107 (1988).

50. J. Frankuchen, R. Ward y H. Erchark, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2085 (1946).
51. W. Malinofsky y H. Kedesdey, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3090 (1954).
52. S.W. Debyshire, A.C. Fraker y H.H. Staldermaier, Acta Crystallogr., **14**, 1293 (1961).
53. H.J. Van Hook, J. Phys. Chem., **68**, 3786 (1965).
54. J.B. MacChesney, J.F. Potter, R.C. Sherwood y H.J. Williams, J. Chem. Phys., **43**, 3317 (1965).
55. J.B. MacChesney, P.K. Gallagher y D.N.E. Buchanan, J. Chem. Phys., **43** 516 (1965).
56. S. Mori, J. Am. Ceram. Soc., **49**, 600 (1966).
57. S. Mori, J. Phys. Soc. Japon, **28**, 44 (1970).
58. T. Ichida, Y Bando, T. Shinjo y T. Takeda, Bull. Inst. Chem. Res., **51**, 5, 295 (1973).
59. T. Negas y R. Roth, J. Res. N.B.S. **73A**, 4, 425 (1969).
60. M. Zanne, Tesis Doctoral, Universidad de Nancy, (1973).
61. J. Aubry, G. Gleitzer y C. Zeller, C.R. Acad. Sciences Paris, **t.268**, 2173 (1970).
62. G. Gleitzer, M. Zanne y C. Zeller, C.R. Acad. Sciences Paris, **t.270**, 1496 (1970).

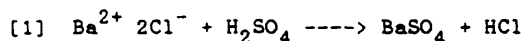
- 63. E. Luccinini, S. Meriani y D. Minichelli, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 1217 (1973).
- 64. Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamuru, M. Koizumi y N. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 537 (1974).
- 65. A.J. Jacobson, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 1087 (1976).
- 66. J.L. Hutchison y A.J. Jacobson, *J. Solid State Chem.*, **20**, 417 (1977).
- 67. M. Abou Sekina, J.P. Bonnet, J.C. Grenier, M. Onillon, M. Pouchard y P. Hagenmuller, *Revue de Chimie Minérale*, **t17**, 431 (1980).

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1. ANALISIS DE LOS MATERIALES

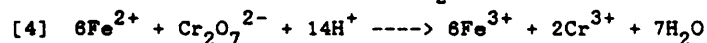
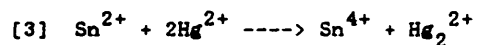
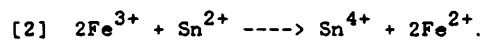
1. Análisis químico

El análisis de bario se realiza gravimétricamente precipitándolo como BaSO_4 (1). La precipitación se realiza mediante la adición de un ligero exceso de H_2SO_4 a la muestra disuelta en HCl . El esquema de la reacción es el siguiente :



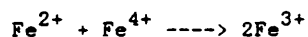
El precipitado obtenido se calienta hasta un punto cercano a la ebullición para obtener un tamaño adecuado de partículas, se filtra y se calcina a 900°C .

El análisis de hierro total se realiza mediante una volumetría redox. La muestra se disuelve en HCl y todo el hierro se reduce a estado de oxidación +2 añadiendo SnCl_2 en exceso [2] Este exceso, se precipita de la disolución con HgCl_2 [3] y el Fe^{2+} se valora con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [4].



Análisis de Fe^{4+} , Fe^{3+} :

La determinación de la estequiometría de la muestra, implica el conocimiento de la cantidad de oxígeno que deriva directamente del análisis químico del Fe^{4+} . Este se realiza por análisis por retroceso de sal de Mohr mediante una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



La muestra se disuelve en HCl en presencia de sal de Mohr. El exceso de Fe^{2+} se analiza con una disolución de dicromato potásico utilizando como indicador dimetilsulfonato de bario. Un análisis de un blanco de la sal de Mohr en idénticas condiciones que la muestra permite deducir exactamente la diferencia volumétrica con la muestra. La cantidad de Fe^{4+} se calcula según la relación :

$$z = \frac{M \times N \times V}{m - 8 \times N \times V}$$

M : Peso molecular de la ferrita $\text{BaFe}^{3+}\text{O}_{2.5}$

N : Normalidad de la disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

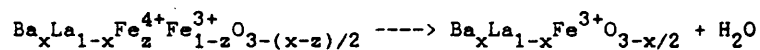
V : Diferencia de volumen de disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizado, entre el blanco y la muestra a analizar.

m : Masa del producto analizado.

Los métodos de análisis químico por volumetría redox, están afectados de un cierto número de factores experimentales de error: pesada de la muestra, concentración del valorante... El error estimado en nuestras valoraciones, es del orden del 1% en la concentración de Fe^{4+} .

2. Determinación de la pérdida de peso en el proceso de reducción con el H_2 .

El esquema de reacción es el siguiente :



Se utilizó una balanza Cahn (2) equipada con un horno y un registro bicanal, para registrar simultáneamente la pérdida de

peso y la temperatura de reacción. Se operó de la forma siguiente: Se introduce la muestra en la balanza (80 mg.), se hace vacío en todo el recinto y, cuando se estabiliza el peso, se introduce el hidrógeno a una presión aproximada de 200 Torr. Se calienta lentamente la muestra hasta una temperatura de 400°C y se deja estabilizar el peso a esta temperatura de reacción.

A partir de la pérdida de peso registrada y sobre la base de que en estas condiciones todo el hierro está en estado de oxidación +3, se calcula la cantidad de oxígeno de la muestra y, por tanto, su estequiometría.

3. En algunos casos fue también utilizado como método de análisis el análisis térmico gravimétrico y la espectroscopía Mössbauer.

II.2. DIFRACCION DE RAYOS X

1. A temperatura ambiente

La caracterización de los materiales por difracción de rayos X se realizó siguiendo la técnica de Debye-Scherrer. Se utilizó un difractómetro SIEMENS D-500 con radiación $K\alpha$ Cu y monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo fueron de 400 Kv y 19 mA.

Silicio o wolframio (Merck) fueron utilizados como patrón interno para corregir los espaciados reticulares y los parámetros cristalinos fueron refinados con el programa de cálculo L-Sucre.(3)

2. Cámara de alta temperatura :

Se utilizó un difractómetro de alta temperatura marca M.R.C. montado sobre un espectrogoniómetro Philips Pw 1050. Una suspensión del producto en un disolvente orgánico se deposita en forma de una capa fina sobre un resistor de Pt-Rh (10%). La temperatura se fija en función de la intensidad de corriente aplicada en un intervalo de 20-1100°C.

II.3. ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO, TERMICO DIFERENCIAL

Se utilizó un equipo STA 781, que permitió registrar simultaneamente las curvas ATG y ATD. Los microcrisoles utilizados fueron de platino y los termopares de Pt-Pt Rh (13 %). Como referencia se utilizó alúmina calcinada a 1400°C trabajando bien en aire dinámico, bien en una atmósfera de nitrógeno.

II.4. DIFRACCION DE ELECTRONES Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION.

Para el estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica, las muestras policristalinas se molieron en un mortero de ágata y se suspendieron en n-butanol. Una gota de dicha suspensión se deposita sobre una rejilla de Cu recubiertas de una película de polivinil formol sobre la cual se ha depositado una película de carbón como soporte.

Tres microscopios de alta resolución han sido utilizados en nuestras observaciones:

- Tipo SIEMENS-ELMISKOP 102, con una tensión de aceleración de 100 Kv. equipado con un portamuestras goniométrico de doble inclinación hasta un máximo de $\pm 45^\circ$ y un desplazamiento vertical de 2 mm. (Instituto de Química Inorgánica " Elhúyar" del C.S.I.C. de Madrid).

- tipo PHILIPS EM 400 T, en el que la tensión de aceleración fue de 120Kv, equipado con portamuestras goniométrico de doble inclinación hasta un máximo de $\pm 60^\circ$ y $\pm 35^\circ$ del Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. de Grenoble (Francia).

- tipo JEOL 200 CX, con tensión de aceleración de 200 Kv dotado de portamuestras goniométrico de entrada lateral y doble inclinación hasta un máximo de $\pm 35^\circ$ del I.N.P.G. de Grenoble (Francia).

II.5. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Los espectros Mössbauer han sido registrados por el Dr. L. Fournes en el equipo instalado en el laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., descrito por T.Moya Pizarro (4).

La fuente utilizada fue ^{57}Co difundida en una matriz de Rh.

El ajuste de todos los parámetros Mössbauer se realiza por el método de mínimos cuadrados considerando los máximos de absorción como curvas Lorentzianas. Los programas de cálculo utilizados para ello, son los realizados por Ruebenbauer *et al* (5). El calibrado de la escala de velocidades se realizó con ^{57}Fe como absorbente.

Preparación de las muestras

En la preparación de los materiales para realizar los espectros Mössbauer, destacaremos dos aspectos importantes:

1. Debido a la gran absorción del bario, para la obtención de espectros de buena calidad, evitando tiempos de conteo excesivamente elevados, las muestras fueron dopadas con ^{57}Fe . Para ello, se utilizó $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enriquecido al 80% en ^{57}Fe . La cantidad de éste en las muestras es del orden del 2%.
2. Como ya indicaremos posteriormente, algunos de los materiales sintetizados evolucionan con el tiempo. Para evitar posibles transformaciones de los mismos durante las medidas se utilizó el portamuestras que se representa esquemáticamente en la figura II.1. El producto se sitúa entre dos láminas de Aluminio a las que se superponen dos de Mylar que se encajan en una célula de cobre

perfectamente estanca que permite aislar perfectamente el producto de la atmósfera evitando su transformación durante el tiempo de contaje.

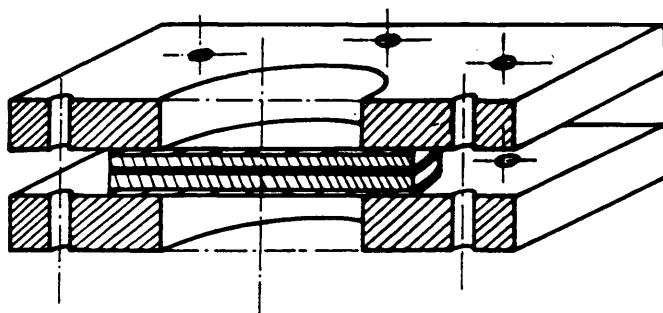


Figura II.1 Representación esquemática de la célula utilizada en la espectroscopía Mössbauer.

III.8. MEDIDAS MAGNETICAS .

Las medidas magnéticas han sido realizadas en dos tipos de aparatos basados en principios diferentes y que permiten obtener resultados complementarios :

1. Balanza Faraday

Este método fue puesto a punto por el Dr. Pouchard (6) en el laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Burdeos (Francia). Permite el estudio de la evolución de la susceptibilidad magnética con la temperatura y la determinación de la temperatura de orden de los distintos productos.

2. Magnetómetro de muestra vibrante de tipo Foner.

Permite una medida de la imantación M de un producto para cualquier valor de campo aplicado entre 0 y 20000 Oe.

El tipo de curva $M = f(H)$ a una temperatura dada, permite precisar el comportamiento magnético del producto estudiado.

Estos dos aparatos han sido calibrados (7) a partir de productos en los que la variación de la imantación y la susceptibilidad con la temperatura es perfectamente conocida : Gd_2O_3 y $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$.

II.7. MEDIDAS ELECTRICAS

Las medidas de la conductividad eléctrica han sido realizadas en función de la temperatura y la composición ($z \text{ Fe}^{4+}$) según el método de cuatro puntas alineadas (7) El dispositivo ha sido realizado y automatizado en el C.N.R.S. de Burdeos por P. Dordor y E. Marquestaut (8)

II.8. BIBLIOGRAFIA

1. " Comprehensive Inorganic Chemistry " Vol.1, Ed. Pergamon Press, Inglaterra (1975).
2. R. Saez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1979).
3. Programa "L-Sucre", Kristallographisches Institut, Freiburg, R.F.A.
4. Tomás Moya Pizarro, Tesis de Universidad, Universidad de Burdeos I, Francia (1983).
5. K. Robenbauer y T. Birchal, Hiperfine Interaction 7, 125 (1979).
6. M. Pouchard, Tesis Doctoral, Universidad de Burdeos I, Francia (1967).
7. J.M. Dance, Tesis de tercer ciclo, Universidad de Burdeos I, Francia (1973).
8. J. Laplume, L'onde Electrique, t335, 113 (1955).
9. P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci y P. Hagenmuller, Revue de Phys. Appl., 20, 795 (1985).

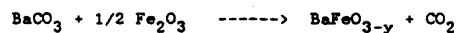
III. METODOS DE PREPARACION

III.1. SISTEMA BaFeO_{3-y}

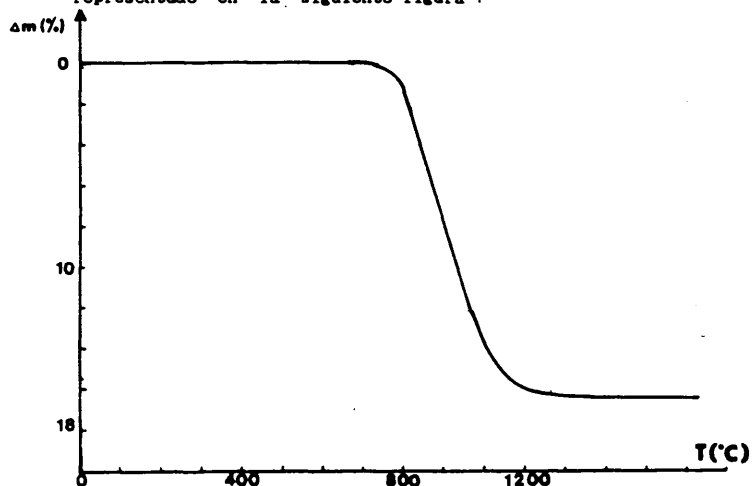
1. REACCION EN ESTADO SOLIDO: Las muestras se prepararon por reacción en estado sólido de los siguientes productos de partida:

1.a BaCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Se pesaron las cantidades estequiométricas de estos productos según el esquema de reacción siguiente :



Los productos fueron homogeneizados en un mortero de ágata y calentados en crisoles de oro. Si bien la temperatura de descomposición del carbonato de bario es muy elevada (1), la temperatura de reacción con un óxido es bastante inferior. Han sido realizados estudios sobre las reacciones de BaCO_3 con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2) que indican que las temperaturas de reacción son del orden de 800°C . Con objeto de conocer la temperatura ideal de trabajo en nuestra reacción, realizamos un análisis térmico-gravimétrico de la mezcla de partida que aparece representado en la siguiente figura :



Efectivamente, parece que a temperaturas de 800° C se produce la reacción entre estos materiales con una brusca pérdida de peso hasta una temperatura de 1050°C. En este punto, la pérdida de peso es del orden de 15.5 %. La correspondiente pérdida teórica calculada según la reacción $\text{BaCO}_3 + 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFeO}_{2.5} + \text{CO}_2$ es de 16.4 %. Esta diferencia puede deberse a la formación a 1050°C, no de la fase $\text{BaFeO}_{2.5}$ donde todo el hierro está en estado de oxidación +3, sino a una ligeramente oxidada con respecto a la anterior, $\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$. A temperaturas superiores, observamos aún una cierta reducción de peso que puede asociarse a la disminución del contenido en oxígeno del material formado a 1050°C.

A partir de estos datos el procedimiento experimental seguido, fue el siguiente : Calentamos la mezcla de partida hasta 800°C, subiendo luego la temperatura de un modo progresivo hasta 1100°C y manteniéndola a ésta durante 48 horas. Desde esta temperatura congelamos hasta temperatura ambiente obteniéndose un producto homogéneo de color negro. De esta forma, si bien la reacción es completa (no hay óxidos de partida sin reaccionar) sólo se obtienen las fases muy reducidas. Como comentaremos posteriormente, estas fases son muy estables y no se oxidan fácilmente. Por ello, buscamos otros métodos alternativos que posibilitaran la síntesis de fases más oxidadas.

1.5 BaO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

Una mezcla estequiométrica de estos materiales en proporción de 2 BaO_2 , 1 Fe_2O_3 se utilizó como material de partida. La reacción puede considerarse finalizada tras tres días a 900°C.

El valor inferior de la temperatura de síntesis junto con el carácter oxidante del peróxido de bario (3,4), da lugar a la obtención de una fase que contiene aproximadamente un 12 % de Fe^{4+} y de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.56}$. Recocidos de esta fase a temperaturas inferiores durante 48 horas, seguidos de congelación a temperatura ambiente, fue uno de los métodos de síntesis de las fases BaFeO_{3-y} con distintos contenidos de Fe^{4+} .

2. VIA HUMEDA

Los materiales de partida más comúnmente utilizados en este método de síntesis, son los nitratos de los elementos deseados (5,6). Como consecuencia de su baja estabilidad (son materiales muy higroscópicos), preparamos disoluciones de ambos nitratos que, previamente valoradas (análisis del hierro y del bario contenidos en las mismas) fueron utilizadas como material de partida. La disolución resultante (con una relación estequiométrica Ba:Fe de 1:1) se lleva a sequedad y los nitratos se descomponen subiendo progresivamente la temperatura entre 400 y 800°C. Un recocido final de 24 horas a 890°C completa la reacción obteniéndose, por congelación a temperatura ambiente, un producto homogéneo de color negro y composición $\text{BaFeO}_{2.56}$, utilizado como material de partida.

Este método no permite rebajar la temperatura de síntesis con relación al anterior, sin embargo, debido probablemente a la mayor homogeneidad de los productos de partida y a una mayor difusión de los elementos, la reacción es más rápida.

Al igual que en el caso anterior, recocidos de 48 horas a

temperaturas inferiores a 900°C, fueron realizados para la obtención de fases con mayor contenido en oxígeno.

3. SINTESIS DE LAS FASES CON MAYOR CONTENIDO EN OXIGENO

Mediante los métodos indicados anteriormente, el máximo contenido de Fe^{4+} conseguido, fue del orden del 55-60 %. Con objeto de obtener fases más oxidadas se realizaron distintas experiencias :

- a. Tiempos mayores de recocido
- b. Enfriamiento lento de las muestras

En ambos casos, sin embargo, se observaba la presencia de BaFe_2O_4 y BaCO_3 , sin llegar de esta forma, a conseguir fases puras más oxidadas. Por ello, realizamos la síntesis de estas fases con presiones de oxígeno superiores a la atmosférica. Estas muestras han sido preparadas en el Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Burdeos, en colaboración con el Dr. Plante mediante un equipo diseñado por el Dr. Demazeau (7) que permite obtener altas presiones de oxígeno en medio gaseoso.

El material de partida fue la fase más oxidada obtenida al aire, $\text{BaFeO}_{2.75}$. Alrededor de 2 g. de este producto se introduce en una cápsula de oro y, manteniendo una temperatura constante de 750°C, se somete a distintas presiones.

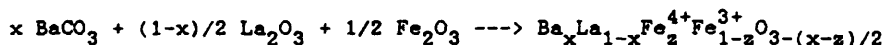
III.2. SISTEMA $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$

Podemos dividir a estas muestras en dos grupos, oxidadas y

reducidas, según que el hierro se encuentre en estado de oxidación +3 y +4 ó sólo +3 :

1. SINTESIS DE LAS MUESTRAS OXIDADAS

Las muestras fueron preparadas por el método cerámico a partir de BaCO_3 , La_2O_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se pesaron cantidades estequiométricas de los productos de partida para obtener el material deseado en cada caso según el siguiente esquema de síntesis :



Los productos fueron bien homogeneizados en un mortero de ágata y calentados en crisoles de alúmina. La temperatura se sube lentamente hasta 950°C manteniéndose a esta temperatura durante 10 horas. Un tratamiento de tres días a 1300°C fue necesario para completar la reacción. Las muestras son "congeladas" desde la temperatura de reacción al ambiente y los productos obtenidos son homogéneos y de color negro.

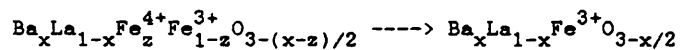
Es importante señalar que los crisoles de alúmina han sido utilizados en este caso por la imposibilidad de realizar la síntesis en crisoles de oro o platino. El platino no es adecuado porque puede formar compuestos estables con el bario (8) lo que originaría un ataque del reactivo al crisol con la consecuente pérdida de la estequiometría y la difusión de platino en los materiales obtenidos. Por otro lado, el oro, utilizado en la mayor parte de las síntesis, tiene un punto de fusión de 1064°C (9), por lo que no puede emplearse en este caso. Como consecuencia de esto, si bien las muestras se "congelan" a

temperatura ambiente, el enfriamiento es, sin embargo, moderadamente lento debido a la propia naturaleza de los crisoles ya que, como es bien conocido, la alúmina es un material altamente refractario.

2. SINTESIS DE LAS MUESTRAS REDUCIDAS

Las muestras reducidas $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_{3-x/2}$, se obtienen a partir de las correspondientes muestras oxidadas, a 1100°C en una corriente reductora de Ar-5% H_2 durante 24 horas.

El esquema de síntesis, es el siguiente:



Las muestras obtenidas por congelación en la misma atmósfera de Ar-5% H_2 , desde la temperatura de reacción al ambiente, son productos homogéneos de color marrón.

III.3. BIBLIOGRAFIA

1. A. Beck, Am. Miner., **35**, 985 (1950).
2. J. Beretka, M.J. Ridge y T. Brown, Trans. Faraday Soc., **67**, 1453 (1971).
3. N.G. Vannerger, "Progress in Inorganic Chemistry" Vol. **4**, 125 Ed. Jhon Wiley and sons. Nueva York (1962).
4. E. Martinez Tamayo, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1982).
5. B.E. Gushe, L. Katz y R. Ward, Inorg. Chem., **79,5** (1957)
6. J.C. Grenier, M. Pouchard y P. Hagenmuller, Structure and Bonding, **47**, 1 (1981).
7. G. Demazeau, Tesis Doctoral, Universidad de Burdeos I, Francia (1972).
8. T. Negas y R. Roth, J. Res. N.B.S., **73A,4**, 425 (1969).
9. "Handbook of Chemistry and Physics", edición 67, Ed. C R C Press, Inc., Florida (1986).

IV. BaFeO_3 - $\text{BaFeO}_{2.50}$

IV.1. MATERIALES OBTENIDOS

El material de composición $\text{BaFeO}_{2.50}$, fue sintetizado a partir de mezclas estequiométricas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y BaCO_3 , a 1100°C durante 48 horas. Después de un recocido en atmósfera de Ar ó N_2 , seguido de un enfriamiento lento ($\sim 20^\circ\text{C/h}$) en la misma atmósfera, se obtenía un producto homogéneo y de color marrón. Los resultados del análisis químico y la espectroscopía Mössbauer confirman que todo el hierro se encuentra en estado de oxidación +3.

A partir de este material, se realizaron los primeros intentos en la síntesis de los materiales BaFeO_{3-y} . Sin embargo, la elevada estabilidad de esta fase impide su oxidación a bajas temperaturas; después de un recocido de 10 días a 750°C , obteníamos una mezcla de fases de simetría hexagonal 6H y $\text{BaFeO}_{2.5}$, con una composición media $\text{BaFeO}_{2.65}$. Por ello, y como se indica en el apartado III, recurrimos a métodos de síntesis que permitieron disminuir la temperatura de la reacción. Las muestras fueron sintetizadas, bien a partir de BaO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bien por el método de vía húmeda a partir de nitratos. La temperatura inicial fue de 900°C . A temperaturas inferiores, aparte de la fase hexagonal BaFeO_{3-y} , se reconocen máximos de difracción asignables a BaFe_2O_4 , BaO , BaCO_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A 900°C , se obtiene una fase de composición $\text{BaFeO}_{2.56}$; recocidos de 48 horas a temperaturas entre 650 y 1200°C , dan lugar a fases con distinto contenido en Fe^{4+} .

En la tabla IV-I, recogemos los resultados obtenidos a cada

temperatura indicando la cantidad de Fe^{4+} en la muestra, determinada por análisis químico, y la composición de cada uno de los materiales. En la figura IV.1, representamos la variación de la concentración de Fe^{4+} con la temperatura. Puede observarse que, a presión constante de 0.2 atm. y tiempo de recocido también constante de 48 horas, la cantidad de Fe^{4+} en estos materiales, disminuye al aumentar la temperatura y, consecuentemente la cantidad de vacantes oxígeno aumenta.

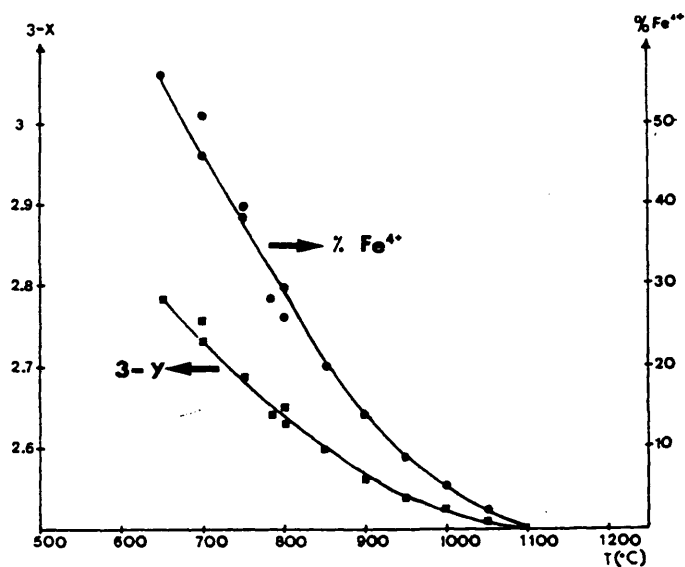


Figura IV.1. Variación de la concentración de Fe^{4+} con la temperatura.

TABLA IV-1 Materiales obtenidos.

método de síntesis	Ta (C)	Fe ⁴⁺ (%)	Composición
VIA HUMEDA	650	56	BaFeO _{2.77}
	700	46	BaFeO _{2.73}
	750	38	BaFeO _{2.68}
	780	28	BaFeO _{2.64}
	800	26	BaFeO _{2.63}
	850	20	BaFeO _{2.60}
	880	16	BaFeO _{2.57}
	900	12	BaFeO _{2.56}
	950	10	BaFeO _{2.54}
	1000	6	BaFeO _{2.52}
Po ₂ = 0.2 atm t = 48 h	1050	26	BaFeO _{2.5+δ}
	1100	0	BaFeO _{2.5}
	1200	0	BaFeO _{2.5}
	700	52	BaFeO _{2.76}
	750	39	BaFeO _{2.69}
	800	30	BaFeO _{2.65}
	850	20	BaFeO _{2.60}
	900	12	BaFeO _{2.56}
	1000	6	BaFeO _{2.53}
	1100	0	BaFeO _{2.5}

A temperaturas inferiores a 650°C, aparecen, junto con la fase BaFeO_{3-y} líneas extra que corresponden posiblemente a BaFe_2O_4 , Fe_2O_3 y BaCO_3 . Trabajando en estas condiciones, la máxima concentración de Fe^{4+} alcanzada es de un 55%. Para la obtención de fases mas oxidadas se realizaron diferentes experiencias como enfriamiento lento de los materiales o recocidos de mayor duración de tiempo. Un recocido durante 5 días de la fase obtenida a 700°C sólo aumentó en un 5 % la cantidad de Fe^{4+} . Por otro lado, un enfriamiento lento (6°C/h) del material obtenido a 650°C dio lugar a la aparición de líneas correspondientes a BaFe_2O_4 y BaCO_3 sin que aumentara considerablemente la cantidad de Fe^{4+} .

Ninguno de los dos métodos era, pues, adecuado para la obtención de materiales más oxidados.

Por ello, realizamos algunas experiencias con presiones de oxígeno más elevadas. De este modo, obteníamos fases con mayor contenido en Fe^{4+} . Las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos en cada caso, se recogen en la siguiente tabla :

T_a (°C)	t (h)	P_{O_2} (Kbar)	Fe^{4+} (%)	Composición
750	48	1.5	86	$\text{BaFeO}_{2.93}$
750	48	1.0	82	$\text{BaFeO}_{2.91}$
750	48	0.5	74	$\text{BaFeO}_{2.87}$
750	48	0.2	66	$\text{BaFeO}_{2.83}$

IV.2. EVOLUCION DE LOS MATERIALES CON EL TIEMPO

Antes de comenzar la caracterización de los materiales, creemos conveniente señalar un proceso importante que tiene lugar en los mismos : su evolución con el tiempo. Este proceso, general a todos ellos, es, sin embargo, mas rápido en los materiales menos oxidados. Para describirlo hemos elegido dos muestras, una con todo el hierro en estado de oxidación +3, $\text{BaFeO}_{2.50}$ y otra con un 40% de Fe^{4+} , $\text{BaFeO}_{2.70}$.

En la figura IV.2, se muestra el diagrama de difracción de rayos X del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ recién sintetizado (muestra A), y un mes después de su preparación (muestra B). En la figura IV.3, mostramos los correspondientes a la fase $\text{BaFeO}_{2.70}$, C y D, realizados con dos meses de diferencia. Puede observarse en ambos casos, una clara evolución de los materiales con una elevada pérdida de la cristalinidad.

Con objeto de conocer las causas de esta transformación, se realizó un estudio mediante análisis termo- gravimétrico y térmico-diferencial de las muestras antes y después de transformarse. La figura IV.4.a muestra los resultados obtenidos para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$. En línea discontinua representamos el ATG de la muestra A y su correspondiente ATD, y en continua los de la muestra B. Puede observarse que, para la muestra A, alrededor de 900°C , tiene lugar un proceso endotérmico que no va acompañado de variación de masa. Este efecto, corresponde a una transición de fase que será comentada posteriormente.

La muestra B, presenta un comportamiento diferente :

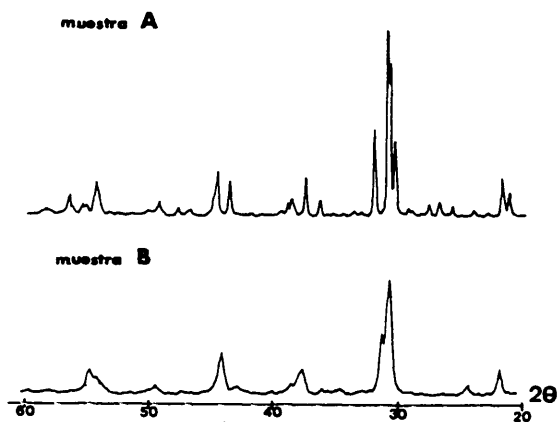


Figura IV.2. Diagramas de difracción de rayos X del material $\text{BaFeO}_{2.50}$:
 Muestra A → Recién sintetizada
 Muestra B → Después de un mes de la síntesis.

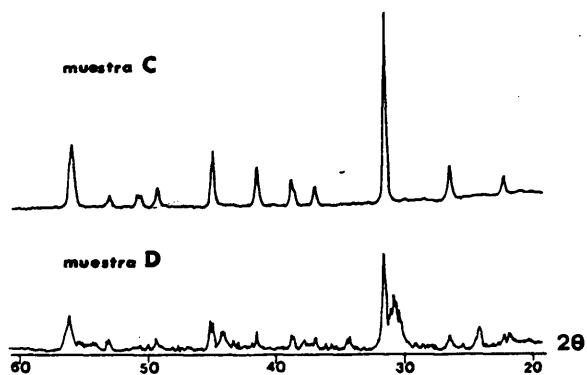


Figura IV.3. Diagramas de difracción de rayos X del material $\text{BaFeO}_{2.70}$:
 Muestra C → Recién sintetizada
 Muestra D → Después de dos meses de la síntesis.

- Entre 25 y 200, la curva de ATD, muestra dos efectos endotérmicos entre 107-190°C, acompañado de una pérdida de masa total del 1%.

- Entre 550 y 900°C, además del efecto endotérmico asociado con la transición de fase, se observa una ligera pérdida de peso del orden del 0.6%.

La figura IV.4.b, muestra los resultados de ATG y ATD obtenidos para el material $\text{BaFeO}_{2.70}$. Al igual que en el caso anterior, representamos en línea discontinua los correspondientes a la muestra C y en continua a la muestra D.

La pérdida de peso que sufre el material C entre 600 y 900°C, ($\Delta m \sim -1.3\%$), está en perfecto acuerdo con la correspondiente al proceso de reducción $\text{BaFeO}_{2.70} \rightarrow \text{BaFeO}_{2.50}$ ($\Delta m \sim -1.35\%$) que estudiaremos posteriormente.

En lo que se refiere a la muestra D, entre 25 y 200°C, el comportamiento es similar al observado en la muestra B. Entre 550 y 900°C, el comportamiento es también, cualitativamente, semejante, pero, en este caso, la pérdida de masa en este margen de temperatura, es considerablemente superior ($\sim 2.27\%$).

A la vista de estos resultados, podemos pensar que la primera pérdida de peso corresponde a un proceso de deshidratación de los materiales. La segunda, a temperaturas mas elevadas, nos sugirió un proceso de descarbonatación (1).

Con objeto de verificar estas hipótesis, realizamos un espectro infrarrojo de los materiales "envejecidos" :

El representado en la figura IV.5, corresponde al material $\text{BaFeO}_{2.70}$, muestra D (idénticos resultados se obtienen para el

material $\text{BaFeO}_{2.50}$.

Podemos observar bandas de absorción a 3400, 1660, 1420, 1100 y 850 cm^{-1} . Las dos primeras pueden asignarse (2) a la vibración "steaching" del enlace O-H (ν_{st}) y a la deformación del ángulo H-O-H (δ_d), respectivamente, de la molécula de agua. Por otra parte, las bandas observadas en las zonas de 1400, 1100 y 850 cm^{-1} , son concordantes con las señaladas en la bibliografía para carbonatos iónicos (3,4). Sin embargo, dado que las bandas observadas son anchas, es difícil saber si algunas de ellas están desdobladas. En este caso podría pensarse en la presencia de grupos carbonato mono o bidentados coordinados al ión metálico.

Estos resultados confirman que la evolución de estos materiales es consecuencia del proceso de hidratación y carbonatación de los mismos. Según esto, en el material $\text{BaFeO}_{2.50}$, muestra B, la primera pérdida de peso sería la correspondiente a la deshidratación y la segunda a la descarbonatación. En el material $\text{BaFeO}_{2.70}$, muestra D, el proceso de descarbonatación ocurre simultáneamente con el de la propia reducción del material; la pérdida de peso observada, en el margen de temperaturas entre 500 y 900°C , sería la correspondiente a la suma de los dos.

Este tipo de transformaciones no habían sido puestas de manifiesto en estos materiales. Sin embargo, es un proceso bien conocido en otros óxidos y recientemente estudiado en el material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (5,6) de propiedades superconductoras.

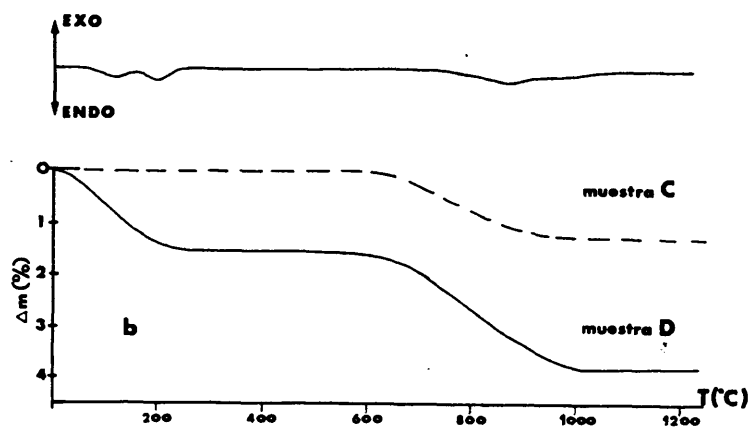
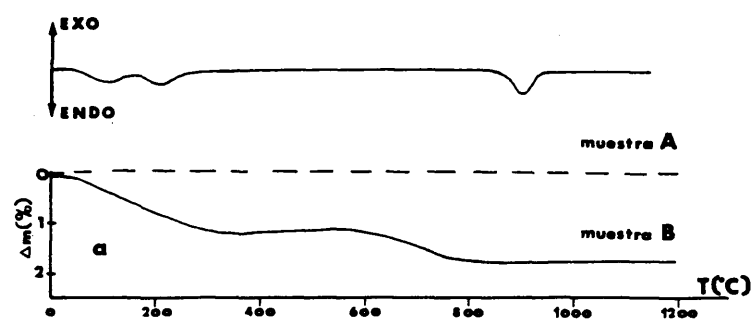


Figura IV.4. a. Curvas de ATG y ATD correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.50}$, muestra A (--) y B (-).
b. Curvas de ATG y ATD correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.70}$, muestra C (--) y D (-).

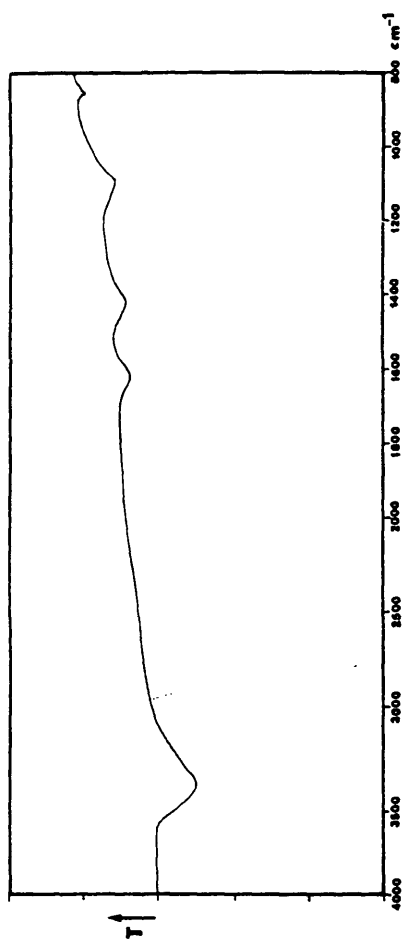


Figura IV.5. Espectro infrarrojo correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.70}$ muestra D.

Para la caracterización y estudio de los materiales encontrados en el sistema BaFeO_3 - $\text{BaFeO}_{2.50}$ hemos creído conveniente, dada la complejidad del mismo, dividirlo en dos grupos principales en función del estado de oxidación del hierro en las muestras:

IV.3 Todo el hierro en estado de oxidación +3 : $\text{BaFeO}_{2.50}$

IV.4 El hierro en estado de oxidación +3 y +4 : BaFeO_{3-y}
($0.5 < y < 0$)

En primer lugar, estudiaremos la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ porque, en nuestra opinión, facilita la comprensión de los resultados que se presentan posteriormente.

IV.3 Ba₂Fe₂O₅

IV.3.1. DIFRACCION DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRONICA

El material $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, ha sido estudiado por difracción de rayos X por diversos autores. En 1954, W. Malinofsky y H. Kedesdey (7) obtienen una fase de alta temperatura a la que atribuyen una simetría tetragonal.

H. Van Hook (8) encontró una fase por encima de 915°C que no identifica. T. Negas y R. Roth (9) obtuvieron igualmente a temperaturas de 960°C otra fase de simetría tetragonal aunque no pudieron asignar índices a muchas reflexiones. En 1965, J.B. MacChesney et al identificaron por vez primera la fase $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (10) como un compuesto isoestructural con $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (11) de simetría ortorrómbica y grupo de espacio Pcmn.

S. Mori en 1966 (12) propuso para este compuesto, una simetría triclinica de parámetros reticulares :

$$a = b = 4.049 \text{ \AA} , \quad c = 4.139 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 89.4^\circ , \quad \gamma = 92.48^\circ$$

M. Zanne (13) en 1973, corrobora la estructura tipo Brownmillerita encontrada por J.B. MacChesney y refina los parámetros reticulares obteniendo los siguientes valores :

$$a = 5.91 \text{ \AA}$$

$$b = 16.4 \text{ \AA}$$

$$c = 5.82 \text{ \AA}$$

En 1973, E. Luccinni et al (14) propusieron para este material una simetría ortorrómbica en la que el parámetro c aparecía doblado en relación con el de la brownmillerita :

$$a = 5.9 \text{ \AA}$$

$$b = 16.45 \text{ \AA}$$

$$c = 11.03 \text{ \AA}$$

proponiendo como grupo de espacio el $P2_12_12_1$.

En la tabla IV-II se recogen los valores de las distancias interplanares y de las distintas asignaciones correspondientes a cada uno de los tipos de simetría propuestos en los trabajos anteriores.

De la comparación de estos datos, parece interesante destacar dos aspectos :

- Existen diferencias en los valores de las distancias interplanares siendo las obtenidas por S. Mori las que mas se ajustan a nuestros resultados.

- Ninguno de los sistemas propuestos puede asignar todos los máximos de difracción de rayos X del material obtenido por nosotros.

TABLA IV-II. Resultados obtenidos por difracción de rayos X para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$: A. J.B. MacChesney (10), B. S. Mori (12) C. E. Luccinni (14) y D. Esta memoria.

A	B	C	D
$d_{\text{obs.}}$ h k l	$d_{\text{obs.}}$ h k l	$d_{\text{obs.}}$ h k l	$d_{\text{obs.}}$
-- --	10.6 *	10.5 1 1 0	10.43
4.19 1 0 1	4.13 0 0 1	4.125 0 4 0	4.136
4.07 1 1 1	4.04 1 0 0	4.041 1 0 2	4.044
-- --	-- --	-- --	3.860
-- --	3.67 *	3.67 0 0 3	3.666
-- --	3.45 *	-- --	3.447
3.32 1 3 1	3.31 *	3.303 0 4 2	3.304
3.24 0 5 0	3.22 *	-- --	3.212
-- --	-- --	-- --	3.175
-- --	-- --	-- --	3.170
-- --	3.07 *	3.070 1 1 3	3.058
-- --	3.04 *	-- --	3.028
2.956 2 0 0	2.938 1 $\bar{1}$ 0	2.928 1 2 3	2.933
2.92 1 4 1	2.901 1 0 $\bar{1}$	2.906 2 1 0	2.907
2.908 0 0 2	2.887 1 0 $\bar{1}$	2.876 1 5 0	2.883
2.80 2 2 0	2.794 1 1 0	2.786 2 2 0	2.791
-- --	-- --	2.704 2 2 1	2.697
-- --	-- --	2.653 0 6 1	2.651
-- --	-- --	-- --	2.593
-- --	-- --	2.552 1 5 2	2.531
2.47 0 6 1	2.463 *	2.463 1 5 2	2.46
2.394 2 4 0	2.393 1 $\bar{1}$ 1	2.394 0 3 4	2.391
2.335 0 7 0	2.331 1 1 $\bar{1}$	-- --	2.320
2.312 1 6 1	2.308 1 1 $\bar{1}$	2.303 2 0 3	2.298
-- --	-- --	2.276 1 3 4	2.265
2.072 0 0 3	2.070 0 0 2	2.067 1 0 5	2.066
2.034 2 2 2	2.023 2 0 0	2.021 0 8 1	2.020
-- --	-- --	2.00 2 1 4	2.001
-- --	-- --	1.983 0 7 3	1.981
1.948 0 0 3	-- --	1.935 1 3 5	1.938
-- --	-- --	-- --	1.931
1.844 1 0 3	1.847 1 0 2	1.845 3 1 2	1.846
-- --	-- --	-- --	1.840
1.838 1 8 1	1.836 1 0 $\bar{2}$	1.834 0 5 5	1.837
-- --	-- --	-- --	1.821
-- --	-- --	1.803 0 9 1	1.812
-- --	-- --	1.772 2 0 5	1.773
1.694 2 8 0	1.687 2 $\bar{1}$ 1	1.684 2 3 5	1.689

a=5.91(1) Å	a=4.049 Å	a=5.911(3) Å
b=16.4(2) Å	b=4.049 Å	b=16.450(8) Å
c=5.82(1) Å	b=4.139 Å	c=11.037(6) Å
$\alpha=90^\circ$	$\alpha=89.41^\circ$	$\alpha=90^\circ$
$\beta=90^\circ$	$\beta=89.41^\circ$	$\beta=90^\circ$
$\gamma=90^\circ$	$\gamma=92.48^\circ$	$\gamma=90^\circ$

Dada la complejidad del diagrama de difracción de Rayos X de este material y la ausencia de monocristales, un estudio de Microscopía electrónica se hace necesario para intentar conocer el tipo de simetría y la celda unidad de esta fase.

En la figura IV.6.a se muestra el diagrama de difracción de electrones del material $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{1}]_c$. Una representación esquemática del mismo dentro de la red recíproca correspondiente a la estructura perovskita cúbica se recoge en la figura IV.6.b. Además de los máximos de difracción mas intensos correspondientes a una subcelda pseudocúbica pueden observarse dos tipos de superestructura : una de orden 14 en la dirección g_{211c} y otra de orden 4 en la $g_{01\bar{1}c}$. El ángulo entre ambos vectores es de 90° . En la figura 7, se observa la imagen correspondiente a este diagrama de difracción de electrones, que muestra la presencia de orden a lo largo de todo el cristal.

Girando alrededor del eje mas largo, es decir, del g_{211c} , obtenemos una serie de diagramas de difracción que nos conducirán a construir la red recíproca del material $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

En la figura IV.8.a aparece el diagrama de difracción correspondiente al eje de zona $[01\bar{1}]_c$ y en la IV.8.b su representación esquemática dentro de la subred cúbica. En la figura IV.9.a se muestra el diagrama de difracción de electrones a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}3]_c$ y en la 10 el eje de zona $[13\bar{5}]_c$. En las figuras IV.9.b y IV.10.b aparecen sus representaciones esquemáticas dentro de la subred cúbica.

El conjunto de los máximos de difracción, asignados en relación con la celda cúbica perovskita, de todos estos

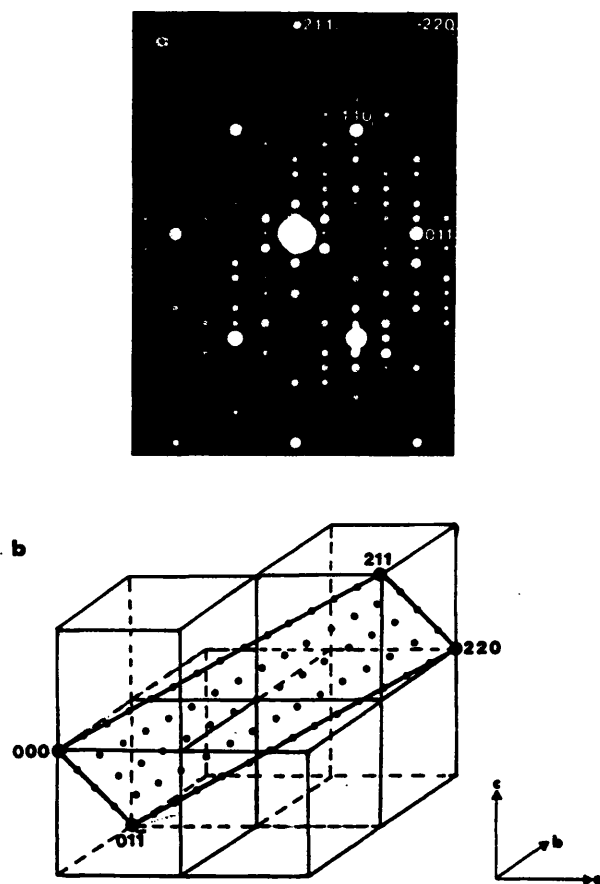


Figura IV.6. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$. Eje de zona $[11\bar{1}]_0$.
 b. Representación esquemática de los máximos observados en esta proyección en relación con la red recíproca de la subestructura pseudocúbica.

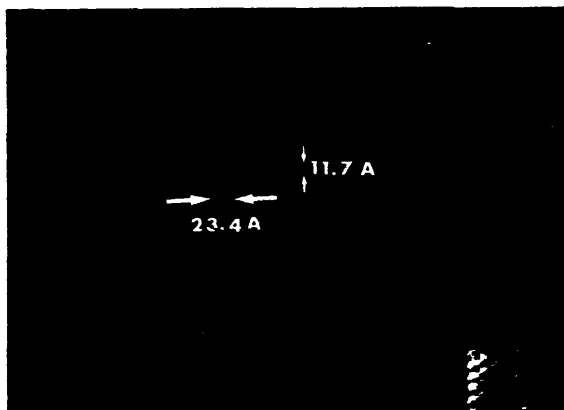


Figura IV.7. Micrografía correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.50}$.
Eje de zona $[1\bar{1}\bar{1}]_c$.

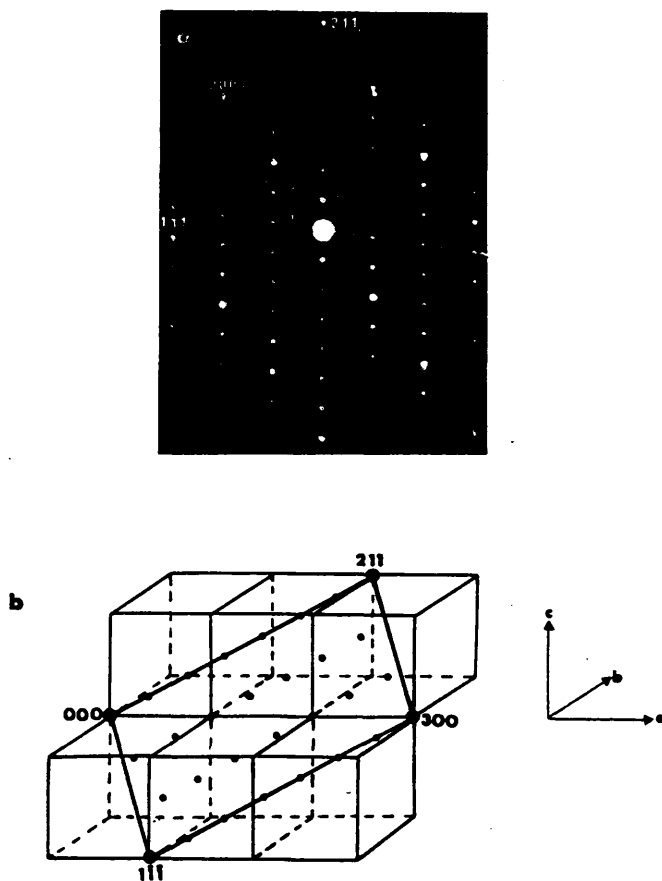


Figura IV.8. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$. Eje de zona $[01\bar{1}]_c$.
 b. Representación esquemática de los máximos observados en esta proyección en relación con la red recíproca de la subestructura pseudocúbica.

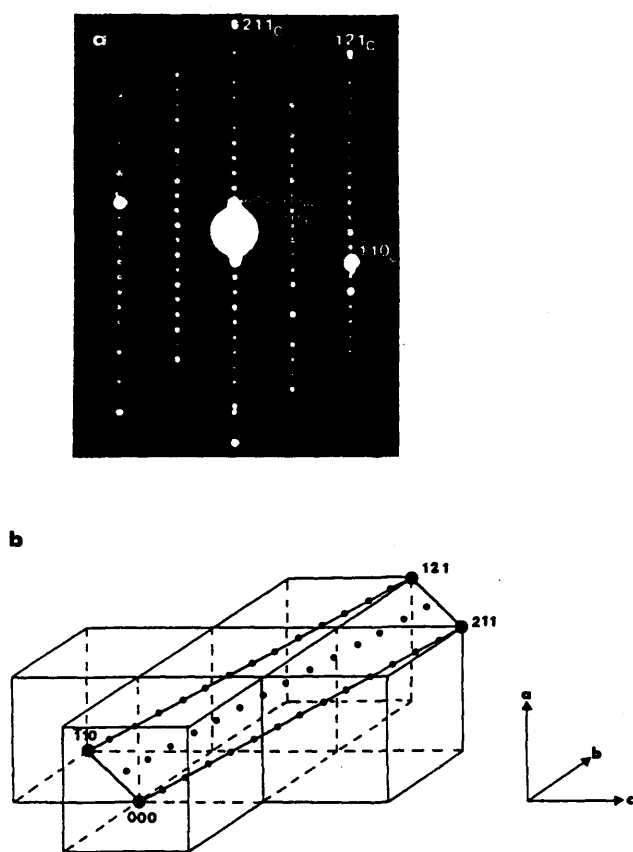


Figura IV.9. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$. Eje de zona $[\bar{1}\bar{1}3]_c$.
 b. Representación esquemática de los máximos observados en esta proyección en relación con la red recíproca de la subestructura pseudocúbica.

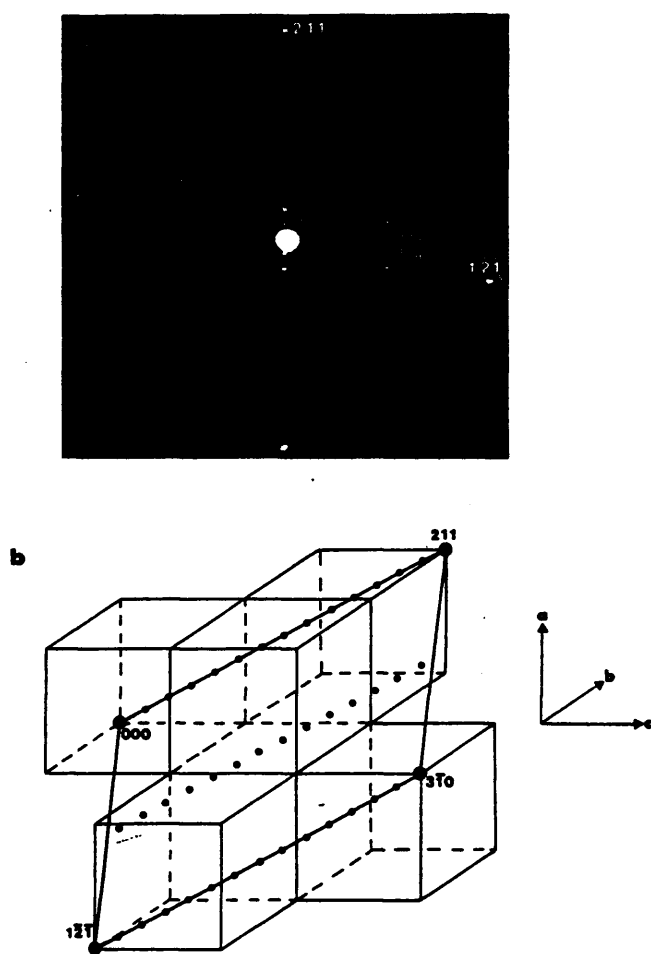


Figura IV.10. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$. Eje de zona $[135]_c$.
 b. Representación esquemática de los máximos observados en esta proyección en relación con la red recíproca de la subestructura pseudocúbica.

diagramas, aparecen representados dentro de la celda cúbica tipo perovskita, en la figura IV.11.

A partir de estos datos podemos relacionar la celda recíproca cúbica y la correspondiente a la fase $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, de la forma siguiente :

Una superestructura de orden 4 aparece en la dirección $g_{01\bar{1}c}$, otra de orden 14 en la g_{211c} y otra de orden 7 en la $g_{3\bar{2}2c}$. Por otro lado, se observan dos ángulos de 90° ($g_{01\bar{1}c} \ g_{211c}$ y $g_{01\bar{1}c} \ g_{3\bar{2}2c}$) y uno distinto y del orden de 98.3° por lo que el compuesto parece presentar simetría monoclinica. El eje b^* es paralelo a la dirección $[01\bar{1}]_c$. Los ejes a^* y c^* podrían, a priori, corresponder indistintamente a cualquiera de las dos direcciones mencionadas. Sin embargo, a partir de las extinciones sistemáticas encontradas en estos diagramas de difracción, podemos establecer las siguientes comparaciones entre estos dos ejes:

- No se encuentran extinciones del tipo (hkl) , lo que indican que se trata de una red primitiva P.

- Las extinciones, figura IV.8.a, se ponen de manifiesto a lo largo de la dirección g_{211c} . Si ésta fuera paralela al eje a^* , serían pues del tipo $(h0l)$ $h = 2n$; si es paralela al eje c^* , $(h0l)$ $l = 2n$.

Teniendo en cuenta que no hay ningún grupo espacial de simetría monoclinica y con una red primitiva que tenga el tipo de extinciones $(h0l)$ $h = 2n$, podemos concluir que el eje c^* es paralelo a la dirección g_{211c} , mientras que el a^* lo es a la $g_{3\bar{2}2c}$. De esta forma, la relación entre ambas celdas recíprocas

cúbica perovskita y monoclinica $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, puede expresarse matricialmente de la forma siguiente :

$$\begin{aligned} \bar{a}_m^* &= 1/7 [3\bar{2}\bar{2}]_c^* \\ \bar{b}_m^* &= 1/4 [01\bar{1}]_c^* \\ \bar{c}_m^* &= 1/14 [211]_c^* \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} a_m^* \\ b_m^* \\ c_m^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3/7 & \bar{2}/7 & \bar{2}/7 \\ 0 & 1/4 & \bar{1}/4 \\ 2/14 & 1/14 & 1/14 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_c^* \\ b_c^* \\ c_c^* \end{bmatrix}$$

A

Calculando la inversa y transpuesta de la matriz A, tendremos la matriz que relaciona ambas celdas reales:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 2 & \bar{2} \\ 4 & 3 & 3 \end{bmatrix}$$

El determinante de esta matriz, $M = 28$, nos da el número de celdas tipo perovskita que contiene la celda monoclinica. Según esto, 28 átomos de hierro, 28 de bario y 28×2.5 átomos de oxígeno serán necesarios para definir la celda monoclinica.

Por otro lado, la relación entre la celda real monoclinica y perovskita cúbica, representada en la figura IV.12, nos permite relacionar los parámetros reticulares de ambas celdas de la forma siguiente :

$$\begin{aligned} \bar{a}_m &= \bar{a}_c - \bar{b}_c - \bar{c}_c \\ \bar{b}_m &= 2\bar{b}_c - 2\bar{c}_c \\ \bar{c}_m &= 4\bar{a}_c + 3\bar{b}_c + 3\bar{c}_c \end{aligned}$$

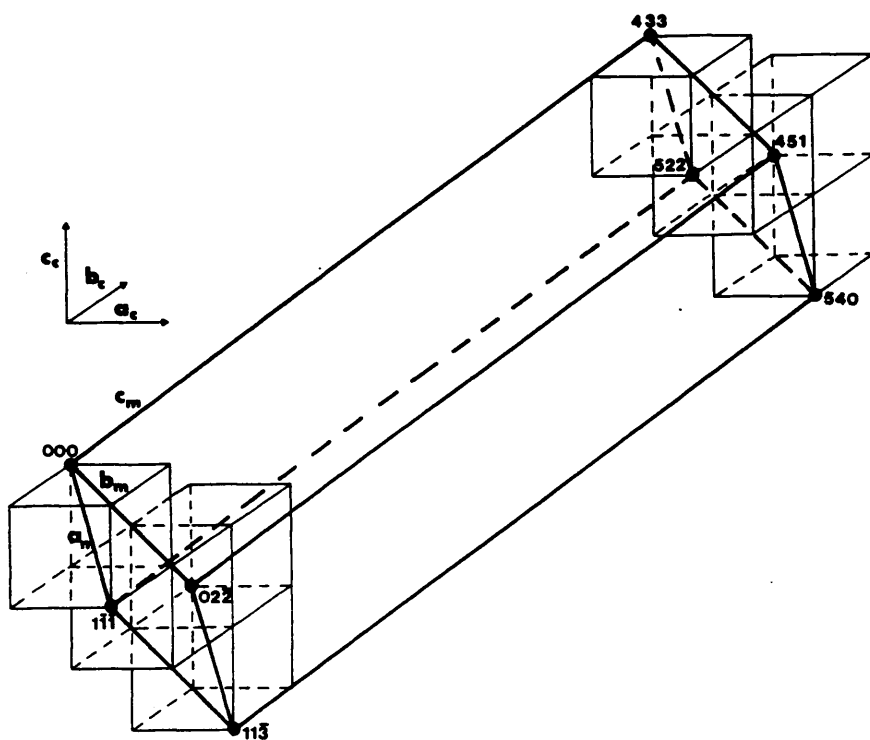


Figura IV.12. Representación esquemática de la relación entre la celda real monoclinica (m) y pseudocúbica para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$.

El valor aproximado de los parámetros a_m , b_m y c_m obtenidos a partir de la difracción de electrones es:

$$a_m \approx 7.0 \text{ \AA}$$

$$b_m \approx 11.56 \text{ \AA}$$

$$c_m \approx 23.4 \text{ \AA}$$

$$\beta \approx 98.3^\circ$$

De esta forma, podríamos intentar asignar índices a cada una de las reflexiones observadas en el diagrama de difracción de rayos X obtenido para este material. Esto, sin embargo, no es sencillo ya que, debido a la baja simetría del compuesto así como al gran tamaño de la celda, es difícil saber qué reflexión es la que contribuye a cada máximo observado. Para hacer ésto de una forma más precisa y a su vez, obtener información estructural, aplicaremos el método de Rietveld (16).

El cálculo de los parámetros iniciales (detallado a continuación) necesarios en el método de Rietveld ha sido realizado mediante las expresiones siguientes:

$$[a_m] = M [a_c] \quad [1]$$

$$[a_c] = M^{-1} [a_m] \quad [2]$$

$$[r_i]_c = M^* [r_i]_m \quad [3]$$

$$[r_i]_m = (M^*)^{-1} [r_i]_c \quad [4]$$

Siendo M la matriz :

$$M = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 2 & \bar{2} \\ 4 & 3 & 3 \end{bmatrix}$$

1. Cálculo de los parámetros aproximados

A partir de los parámetros obtenidos por difracción de electrones para la fase monoclinica, mediante la relación [2], calculamos los parámetros de la celda triclinica que correspondería a la pseudocelda tipo perovskita. Los valores obtenidos son los siguientes:

$$a_t = 4.146 \text{ \AA} ; b_t = c_t = 4.043 \text{ \AA}$$

$$\alpha_t = 92.35^\circ ; \beta_t = \gamma_t = 90.91^\circ$$

Con estos parámetros, y suponiendo como grupo de espacio el de menor simetría en el sistema triclinico, P_1 , calculamos el diagrama de difracción de Rayos X que correspondería a esta fase con los átomos de bario, hierro y oxígeno colocados en las posiciones atómicas correspondientes a la estructura cúbica en este grupo de espacio y con una composición BaFeO_3 . Es importante señalar que, tanto en este cálculo como en los posteriores, hemos considerado esta composición sin tener en cuenta las vacantes oxígeno. Conviene recordar, como se indica en el anexo , que el factor de difusión del oxígeno es mucho menor que el del bario o el del hierro. Por ello, su contribución a los diagramas de difracción de Rayos X es netamente inferior que la de los dos anteriores. Teniendo en cuenta que el Método de Rietveld ha sido aplicado a datos obtenidos por esta técnica, no podemos ajustar la composición de oxígeno ya que no introduce variaciones en los resultados que se obtienen por estas razones.

El diagrama de difracción de Rayos X calculado de esta forma, se representa en la figura IV.13. Las reflexiones más intensas de la fase triclinica corresponderán a las mas intensas de la fase monoclinica. Así pues, mediante la relación [1], obtenemos los índices de Muller, (hkl), monoclinicos y, a partir de éstos, recalculamos los parámetros correspondientes a la fase monoclinica.

2. Grupo de espacio

De acuerdo con los resultados encontrados por difracción de electrones, las extinciones puestas de manifiesto hasta ahora, son las (h0l) $l = 2n$ y las (00l) $l = 2n$. Además de éstas, y como puede verse en la figura IV.14 correspondiente al diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[10\bar{2}]_m$, las reflexiones (Ok0) $k=2n$ son también extinciones.

Estos resultados nos llevan a proponer como posible grupo de espacio para el material $BaFeO_{2.50}$ de simetría monoclinica, el $P2_1/c$ (15).

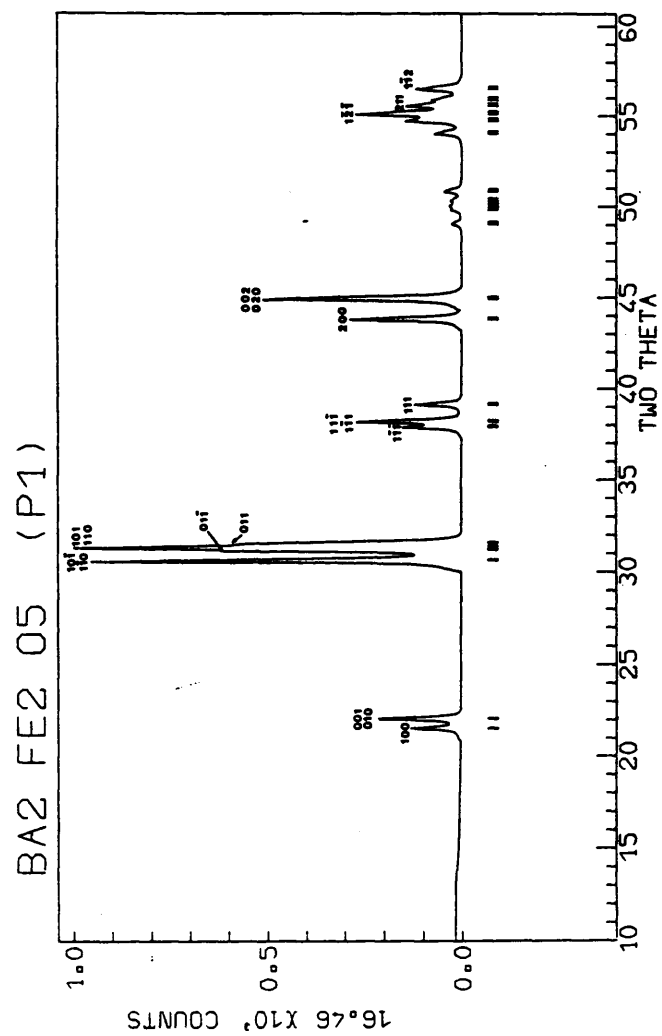


Figura IV.13. Diagrama de difracción de rayos X calculado por el Método de Rietveld para el material BaFeO₃; grupo de espacio P₁

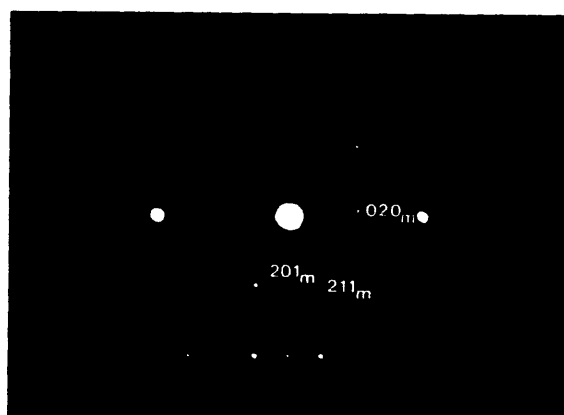


Figura IV.14. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.50}$. Eje de zona $[10\bar{2}]_m$.

3. Determinación de las Coordenadas atómicas

Para efectuar este cálculo, consideraremos que los átomos de bario, hierro y oxígeno están en posiciones ideales de la perovskita. Suponemos, pues, que el tipo de empaquetamiento es cúbico

En el grupo espacial $P2_1/c$, podemos colocar los 28 átomos de Fe, los 28 de Ba y los 28x3 de O de la forma siguiente (15):

- 7 átomos de Ba en posiciones generales e
- 7 átomos de Fe en posiciones generales e Multiplicidad 4
- 20 átomos de O en posiciones generales e
- 1 átomo de oxígeno en posiciones especiales a Multiplicidad .
- 1 átomo de oxígeno en posiciones especiales b

con un número de 36 átomos en la unidad de celda asimétrica.

El átomo de oxígeno en la posición especial a de coordenadas atómicas (000), será el nuevo origen de ambas celdas. La celda perovskita, descrita normalmente con el origen en un átomo de hierro, será trasladada 1/2 del eje b en esta dirección como se indica en la figura IV.15 a. En esta celda, elegimos 7 átomos de Ba, 7 átomos de Fe y 22 de O de tal forma que, una vez transformadas en el sistema monoclinico, en el grupo de espacio $P2_1/c$, no sean equivalentes. Estos átomos y sus coordenadas en la celda perovskita, se representan en la figura IV.15 b.

Mediante la relación [4], aplicada de la forma:

$$\begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}_c = \begin{bmatrix} 3/7 & \bar{2}/7 & \bar{2}/7 \\ 0 & 1/4 & \bar{1}/4 \\ 1/7 & 1/14 & 1/14 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}_m$$

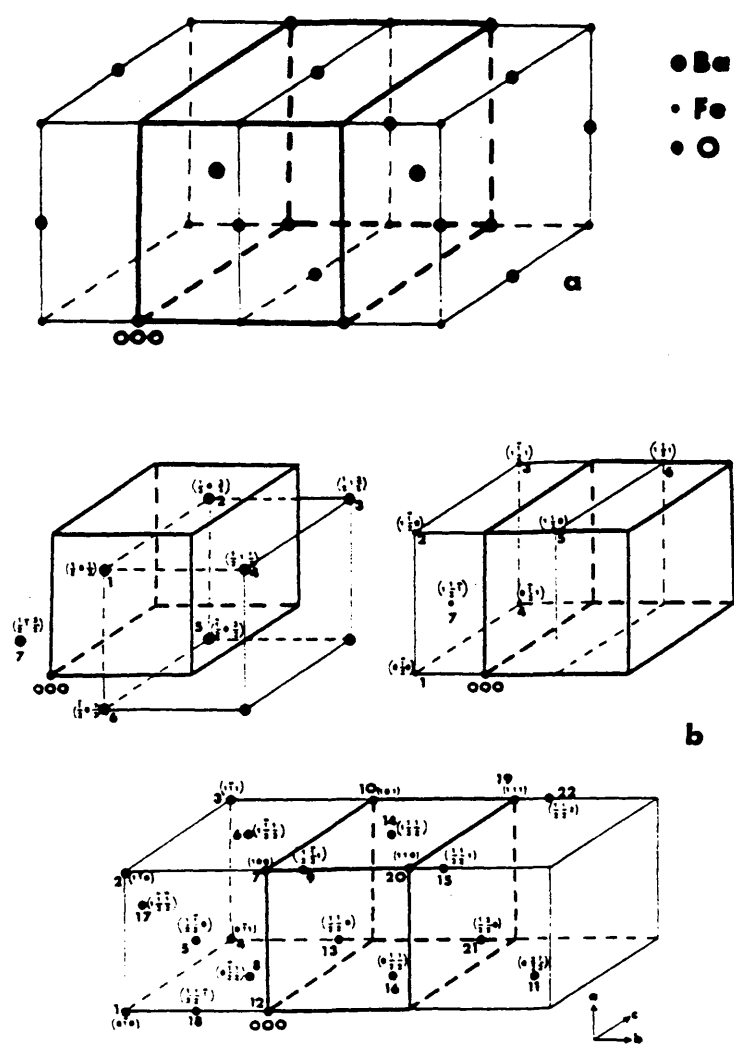


Figura IV.15. a. Celda tipo perovskita; se toma como origen un átomo de oxígeno.

b. Coordenadas atómicas de los átomos de Ba, Fe y O, en esta celda perovskita.

TABLA IV-III. Parámetros iniciales utilizados en el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ ($\text{P2}_1/\text{c}$).

TABLA IV-III. Parámetros iniciales utilizados en el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ ($\text{P2}_1/\text{c}$).

ATOM	NTYP	C		B		B		N	
		B11	B22	B33	B12	B13	B23		
BA1	BA	0.07143	-0.12500	0.10714	0.00000	1.00000			
BA2	BA	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
BA3	BA	-0.00000	0.00000	0.17857	0.00000	1.00000			
BA4	BA	-0.00000	0.00000	0.25000	0.00000	1.00000	0.00000		
BA5	BA	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
BA6	BA	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
BA7	BA	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
FE1	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000			
FE2	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000		
FE3	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
FE4	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
FE5	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
FE6	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
FE7	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O1	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000			
O2	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000		
O3	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O4	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O5	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O6	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O7	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O8	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O9	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O10	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O11	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O12	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O13	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O14	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O15	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O16	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O17	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O18	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O19	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O20	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O21	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O22	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	
O23	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	

ORTHOGONAL SCALE FACTORS=0.7000000000000000
ORTHOGONAL TRANSLATION=0.0000000000000000
ORTHOGONAL ROTATION=0.0000000000000000
ORTHOGONAL PARAMETERS=0.0000000000000000
ORTHOGONAL TRANSLATION=0.0000000000000000
ORTHOGONAL ROTATION=0.0000000000000000

En una primera aproximación hemos dejado fijas las coordenadas de los átomos afinando el resto de los parámetros (anexo I). El diagrama de difracción correspondiente se representa en la figura IV.16 y los valores de los parámetros afinados y de los índices de acuerdo obtenidos, son los siguientes :

- Factor de escala : $0.78 \cdot 10^{-5} \pm 0.12 \cdot 10^{-6}$
- $u = 0.251 \pm 0.008$
- $v = -0.164 \pm 0.008$
- $w = 0.042 \pm 0.001$
- Posición $2\theta_0$ del difractómetro : -0.028 ± 0.001
- Parámetros de celda :
 - $a = 6.969 \pm 0.001$
 - $b = 11.724 \pm 0.001$
 - $c = 23.431 \pm 0.005$
 - $\beta = 98.74^\circ \pm 0.01$
- Índices de acuerdo :
 - $R_B = 14.06$
 - $R_{wp} = 22.44$

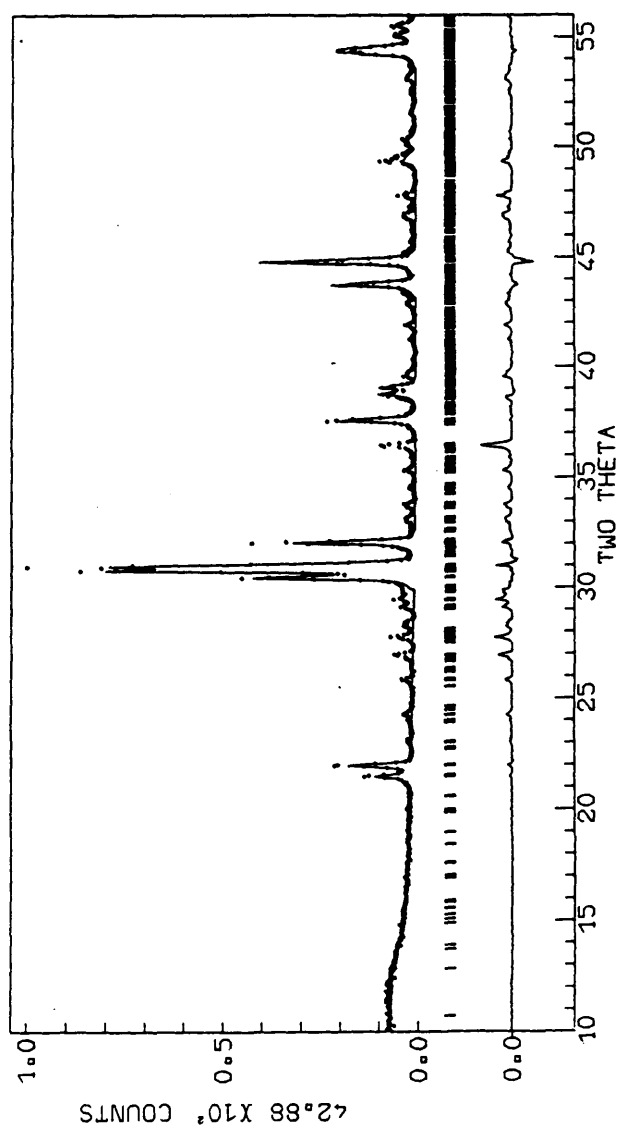


Figura IV.16. Diagrama de difracción de rayos X observado y calculado por el método de Rietveld, para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$ en el grupo espacial $P2_1/c$.

En esta primera aproximación, la intensidad calculada de un cierto número de máximos de difracción (ver tabla IV. IV), es nula. Como consecuencia de ello, el valor que se obtiene para los índices de acuerdo es aún algo elevado. Sin embargo, los resultados obtenidos de esta forma, nos permiten refinar los parámetros reticulares de esta fase y asignar, sin ambigüedad, índices a todos los máximos de difracción observados. Los valores de las distancias interplanares, índices de Muller e intensidades, se recogen en la tabla IV-IV.

Con objeto de continuar con este afinamiento, intentamos ajustar las coordenadas de los átomos modificándolas ligeramente de las posiciones ideales que habíamos considerado en una primera aproximación. Sin embargo, todos los intentos realizados conducían a soluciones no convergentes. El elevado número de parámetros a afinar en este caso, junto con el hecho de que las vacantes oxígeno no puedan ser consideradas, como ya hemos expuesto anteriormente, imposibilita la resolución, de esta forma, de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.50}$.

TABLA IV-IV. Resultados de difracción de rayos X obtenidos
para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$

d obs.*	h k l	I/Io obs.	I/Io cal.
10.43	0 1 1	4	--
4.136	1 2 1	12	15
4.044	1 2 $\bar{3}$	24	26
3.860	0 3 1	<1	--
3.666	0 1 $\bar{6}$	1	--
3.447	2 0 $\bar{2}$	3	--
3.304	2 1 $\bar{2}$	5	--
3.212	2 1 $\bar{3}$	6	--
3.175	2 0 2	1	--
3.170	1 0 6	1	--
3.058	1 1 6	3	--
3.028	1 3 3	3	--
2.933	0 4 0	52	54
2.907	2 2 1	100	100
2.883	0 2 $\bar{7}$	49	50
2.883	0 2 7	49	50
2.791	2 0 $\bar{6}$	58	56
2.697	1 4 $\bar{1}$	2	--
2.651	1 3 $\bar{6}$	3	--
2.593	1 4 $\bar{3}$	1	--
2.531	2 1 $\bar{7}$	3	--
2.461	1 3 6	10	--
2.391	1 4 4	30	33
2.320	3 0 $\bar{2}$	14	16
2.298	1 0 $\bar{10}$	13	13
2.265	2 3 4	5	--
2.066	2 0 8	35	32
2.020	2 4 $\bar{6}$	64	60
2.001	3 1 4	1	--
1.981	0 2 $\bar{11}$	3	--
1.938	2 4 $\bar{7}$		
1.931	2 1 9		
1.846	3 2 5	5	8
1.840	1 6 $\bar{3}$	5	7
1.837	1 2 $\bar{11}$	5	6
1.821	3 4 $\bar{2}$	5	4
1.812	0 4 $\bar{10}$	5	6
1.773	3 2 $\bar{9}$	5	4
1.689	2 4 8	19	18
1.685	2 6 1	17	16
1.682	0 6 $\bar{7}$	10	8
1.682	0 6 7	10	8
1.668	4 0 2	9	9

* d obs. = dcal.

IV.3.2. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

El método de preparación del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ fue la reacción en estado sólido de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enriquecido en ^{57}Fe al 80% y BaCO_3 . Las condiciones de preparación son las indicadas en el apartado IV.1 para la obtención de esta fase.

Resultados obtenidos

En la figura IV.17 representamos el espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente, 293 K, para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$. El espectro es característico de un material ordenado magnéticamente y difiere bastante del encontrado en compuestos con estructura tipo Brownmillerita tales como $\text{CaFeO}_{2.50}$ o $\text{SrFeO}_{2.50}$ representados en la figura IV.18 (17,18), siendo mucho mas complejo que éstos. El tiempo de conteo ha sido elevado para permitir un buen ajuste. Es importante señalar que los espectros de este material obtenidos por autores anteriores (19,20) aparecen poco resueltos probablemente por tiempos de conteo insuficientes.

Interpretación de los resultados

Teniendo en cuenta la complejidad del espectro, el ajuste ha sido realizado en dos etapas:

1. Ajuste matemático suponiendo curvas Lorentzianas de anchura $\Gamma = 0.28\text{mm/s}$, lo que nos permite ajustar los picos principales y concluir la presencia de cinco sextetes.

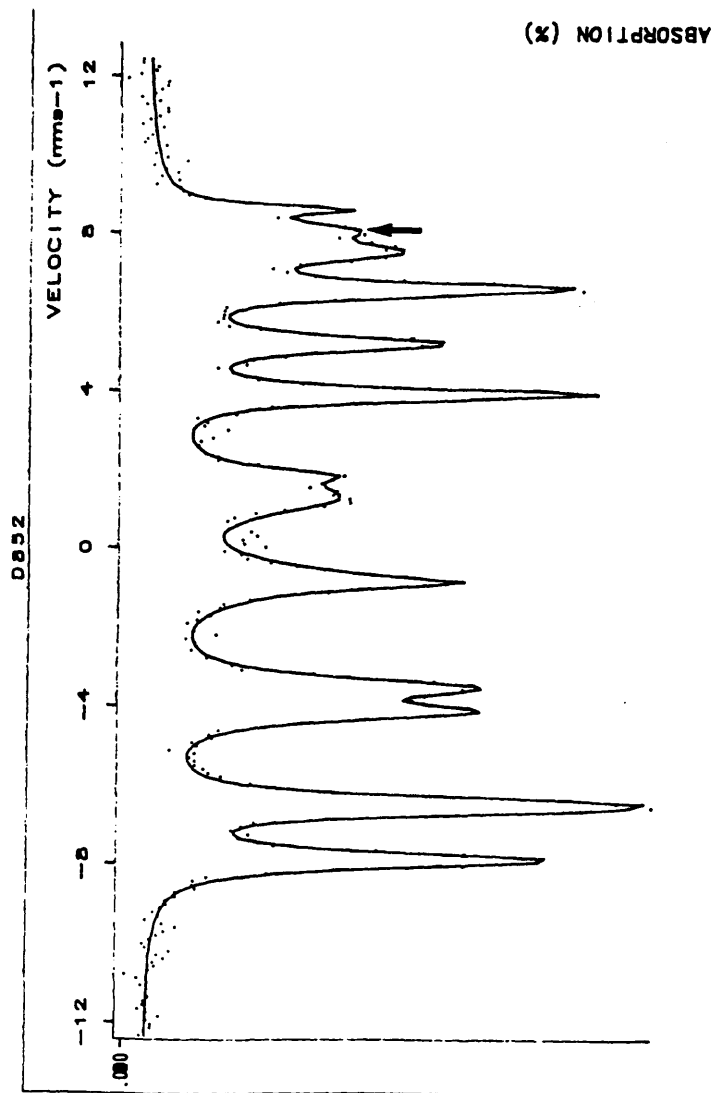


Figure IV.17. Espectro Mössbauer correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.50}$ obtenido a 293 K.

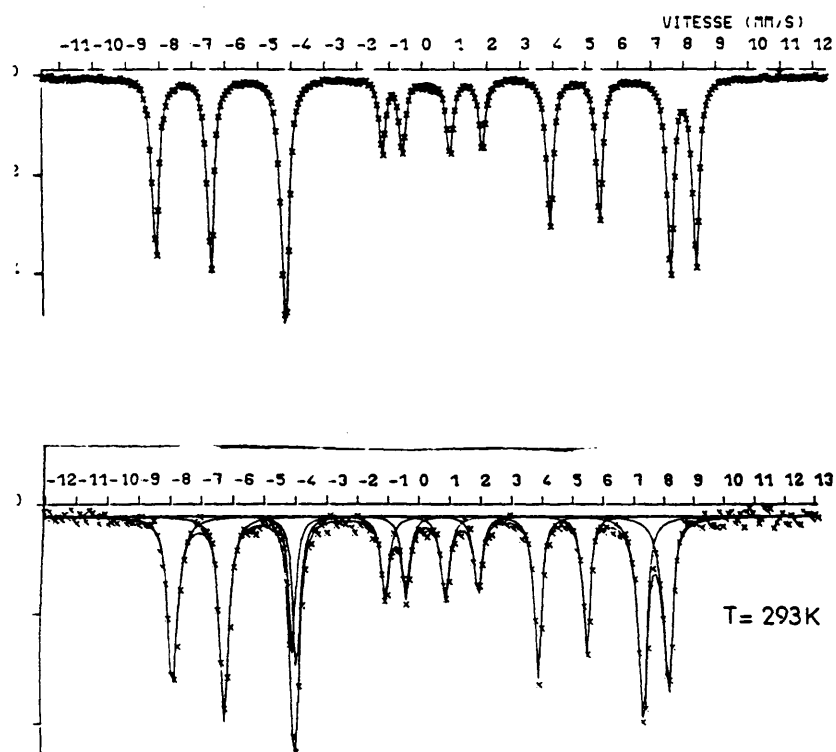


Figura IV.18. Espectros Mössbauer, a 293 K, de los materiales :

- a. $\text{CaFeO}_{2.50}$
- b. $\text{SrFeO}_{2.50}$

Las posiciones de los picos son características de Fe^{3+} en posiciones tetraédricas y octaédricas. Sin embargo, aparece un pico suplementario (marcado en la figura IV.17. con una flecha) correspondiente a un desplazamiento químico intermedio entre los dos anteriores.

2. Sobre la base de cinco sextetes, y suponiendo una distribución de campo hiperfino, ha sido realizado el afinamiento de los parámetros Mössbauer. Los cálculos muestran distribuciones bastante estrechas que indican entornos bastante definidos para los átomos de Fe. Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla :

SITIO	δ (mm/s)	H (T)	\mathcal{E} (mm/s)	A(%)
OCT 1	0.46	50.8	- 0.07	14
OCT 2	0.45	49.5	- 0.25	15
OCT 3	0.44	47.2	- 0.41	14
TETRA	0.15	40.4	- 0.07	42
[5]	0.23	42.9	0.32	15

δ Desplazamiento isomérico

H Campo Hiperfino

\mathcal{E} Variable aproximadamente proporcional al dedoblamiento cuadrupolar

A(%) Porcentaje de Fe en un determinado sitio

Teniendo en cuenta los valores de δ y H podemos realizar la siguiente distribución : tres sitios octaédricos, uno tetraédrico

y un sitio en el que el desplazamiento es intermedio entre los dos anteriores, es decir, un sitio [5].

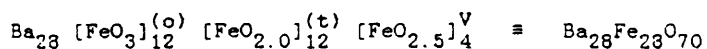
Discusión de los resultados

El área relativa de los picos (A %) muestra que la proporción de Fe^{3+} en cada posición puede aproximarse a la relación siguiente:

$$\begin{array}{ll} \text{O}_h : & 1/7 + 1/7 + 1/7 = 3/7 \\ \text{T}_d : & 3/7 \\ [5] : & 1/7 \end{array}$$

Esto permite suponer la existencia de 7, o un múltiplo de 7, átomos de Fe en la celda unidad lo que está en perfecto acuerdo con los resultados encontrados por difracción de Rayos X y de electrones.

Los resultados encontrados no permiten diferenciar entre distintos Fe en posiciones tetraédricas, mientras que tres tipos de hierro se encuentran en posiciones octaédricas. Estas diferencias pueden deberse a los distintos entornos inmediatos de los átomos de hierro. Por otro lado, teniendo en cuenta el número de vacantes oxígeno (1 de cada 6), un número igual de sitios O_h y T_d conducen necesariamente a adoptar una coordinación [5] para el último sitio encontrado con lo que, de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de electrones (28 átomos de Ba, 28 de Fe y 70 de O en la celda unidad), la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ puede expresarse como:



Los valores de los campos hiperfinos tanto para los sitios

[6] como para los [4], son bastante próximos a los encontrados para las fases $\text{CaFeO}_{2.50}$ ó $\text{SrFeO}_{2.50}$ (17,18) (Tabla IV.17). Esto está de acuerdo con los valores muy cercanos encontrados para las temperaturas de orden de estos materiales, $T_N = 720$ K para $\text{BaFeO}_{2.50}$, 725 K para $\text{CaFeO}_{2.50}$ y 715 K para $\text{SrFeO}_{2.50}$. Como veremos a continuación (Apartado IV.3.3) esto parece confirmar el tipo de empaquetamiento cúbico supuesto en los cálculos de difracción de Rayos X.

Sin embargo, el valor del desplazamiento químico δ , es bastante diferente del encontrado en las ferritas de igual composición (tabla IV-V). El valor superior de éste para los sitios octaédricos, sugiere una covalencia mas débil de los enlaces $(\text{Fe-O})_6$ para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$; por el contrario, el valor de δ menor en los sitios tetraédricos indica una covalencia mas fuerte y sitios tetraédricos mas pequeños.

Tabla IV-V. Parámetros Mössbauer, a 293 K, de las fases $\text{BaFeO}_{2.50}$, $\text{SrFeO}_{2.50}$ y $\text{CaFeO}_{2.50}$.

Material	δ_{O_h} (mm/s)	H_{O_h} (T)	I (%)	δ_{T_d} (mm/s)	H_{T_d} (T)	I (%)	$\delta_{[5]}$ (mm/s)	$H_{[5]}$ (T)	I (%)
$\text{CaFeO}_{2.50}$	0.37	50.9	49	0.21	42.9	51			
$\text{SrFeO}_{2.50}$	0.36	49.5	47	0.21	40.3	53			
	0.44	47.2							
$\text{BaFeO}_{2.50}$	~0.46	50.8	43	0.15	40.4	42	0.23	42.9	15

Como ya habíamos indicado anteriormente, apartado IV.2.2, este material sufre una clara evolución con el tiempo. Esta transformación puede también ser observada en los espectros Mössbauer. En la figura IV.19 mostramos los espectros Mössbauer obtenidos para este material recién sintetizado (a), después de 14 días (b) y con 1 mes de tiempo (c). Los espectros presentan bandas de absorción anchas características de una amorfización del producto. Además, la aparición de un pico central, parece indicar el principio de la oxidación del material. Este último fenómeno, ha sido también observado en el material $\text{SrFeO}_{2.50}$ (17).

El conjunto de resultados obtenidos por difracción de rayos X y electrones y microscopía electrónica, permite aclarar sin ambigüedad que el material $\text{BaFeO}_{2.50}$ presenta simetría monoclinica y grupo de espacio $P2_1/c$. Asimismo, se ha determinado su relación estructural con la subcelda perovskita cúbica, siendo el volumen de su celda 28 veces mayor, observándose que el orden de las vacantes (superestructura de orden 14 en la dirección g_{211}^c), no es similar al de los compuestos homólogos de Sr y Ca.

Por otra parte, la espectroscopía Mössbauer, cofirma estos resultados indicando la existencia de tres hierros en coordinación octaédrica, tres en tetraédrica y uno en un entorno de coordinación [5]. Sin embargo, a pesar de la información estructural obtenida no es posible postular un modelo de vacantes puesto que los múltiples intentos realizados no han conducido a soluciones convergentes. Para ello es necesario un estudio conjunto de microscopía electrónica de muy alta resolución y de difracción de neutrones.

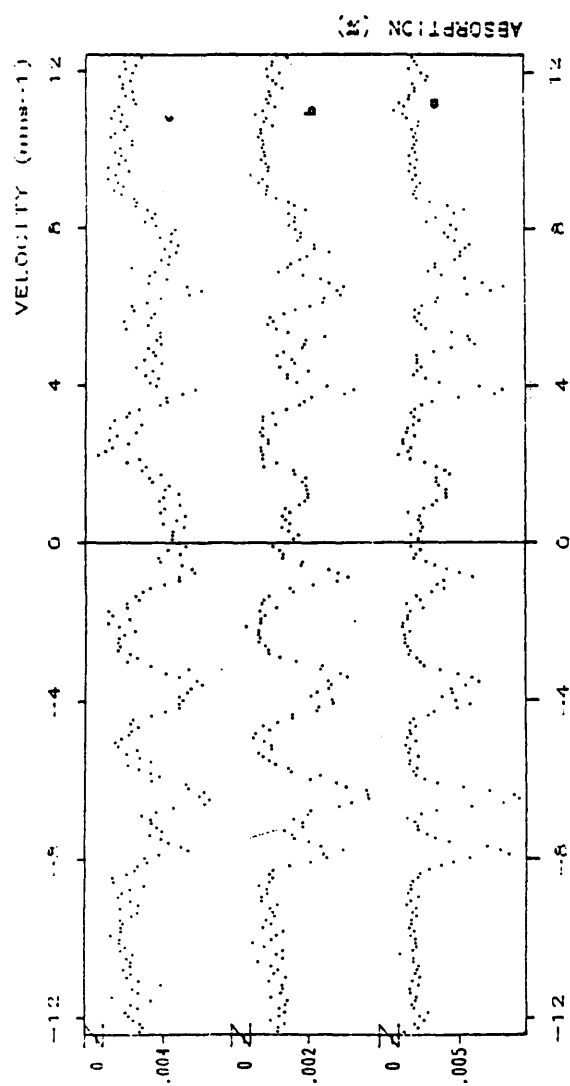


Figura IV.19. Espectros Mössbauer, obtenidos a 293 K, del material $\text{BaFeO}_{2.50}$

- a. recién sintetizado
- b. 14 días después de la síntesis
- c. 1 mes después de su preparación.

IV.3.3 PROPIEDADES MAGNETICAS

El estudio del comportamiento magnético del material $\text{BaFeO}_{2.50}$, ha sido realizado en el margen de temperaturas comprendido entre 300 y 1000 K.

En la figura IV.20 representamos la variación de la inversa de la susceptibilidad molar (χ_M^{-1}) con la temperatura. Esta evolución es característica de un material antiferromagnético. La temperatura de Neel (T_N), determinada por el máximo de susceptibilidad magnética, es cercana a 720 K. Este valor tan elevado es característico de un material con fuertes acoplamientos magnéticos. En la tabla IV-VI recogemos los valores de esta temperatura así como los de la constante molar de Curie (C_M) y la temperatura de Curie paramagnética (θ_M) para este material y sus homólogos $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (21,22).

El estudio del dominio paramagnético entre 700 y 1100 K., revela una muy débil variación de la susceptibilidad. El valor experimental de la constante de Curie ($C_M \approx 24$ uem) no tiene significado real siendo muy superior al valor teórico relativo al Fe^{3+} ($3d^5$, $C_M = 8.75$). Como consecuencia, el valor extrapolado de la temperatura de Curie paramagnética es también muy elevado (en valor absoluto).

Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado por J.C. Grenier *et al* (21,22) en $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Según este autor, estos valores tan elevados de C_M y θ_M son la consecuencia de la variación térmica del campo molecular asociado a la existencia de interacciones magnéticas fuertes. Es difícil hacer

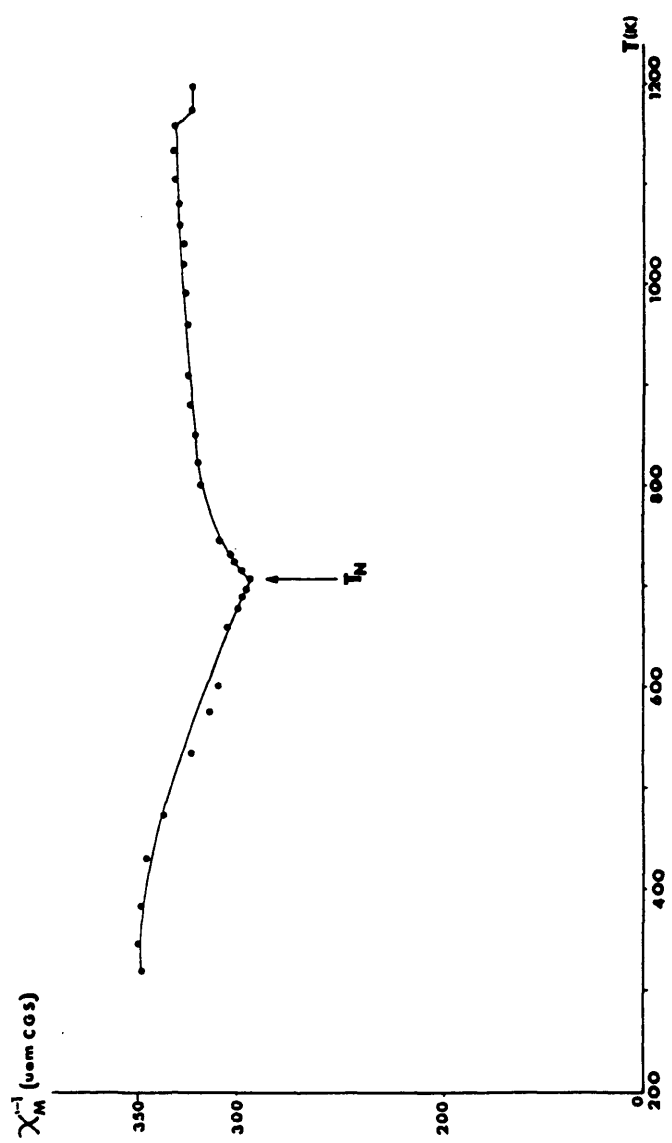


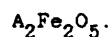
Figura IV.20. Variación térmica de la inversa de la susceptibilidad molar, para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$.

una comparación cuantitativa de los valores obtenidos ya que ni la estructura cristalina ni la estructura magnética del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ son conocidas.

Un punto importante a señalar es que el valor de la T_N en esta fase es elevado y muy próximo al de la ferrita de Sr o Ca. El valor elevado de la misma, indica que las interacciones magnéticas Fe-O-Fe por superintercambio se hacen a través de los vértices de los octaedros. Si la estructura derivase de un empaquetamiento parcialmente hexagonal, tendríamos interacciones a través de las aristas o de las caras de los mismos que conducirían a un valor inferior de la T_N . Esto parece confirmar, como ya habíamos indicado en los resultados de la espectroscopía Mössbauer, el empaquetamiento cúbico de las capas BaO_3 en la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$.

Por otro lado, a temperaturas de 880°C , podemos observar un inflexión en la curva representada en la figura IV.20, (disminución de la susceptibilidad con la temperatura), que puede asociarse, al igual que en la ferrita de estroncio (23), con la transformación estructural que sufre este material a la T_A de 900°C y que describiremos posteriormente en el apartado IV.3.6.

TABLA IV.VI. Valores de las constantes magnéticas en los materiales



Material	$T_N(\text{K})$	$C_M(\text{uem})$	$\theta_M(\text{K})$
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	725	14.50	-3100
$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	715	13.35	-2840
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	720	(24.8)	(-7075)

IV.3.4. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

En el dominio de 20 a 500°C, la conductividad eléctrica del material $\text{BaFeO}_{2.50}$, sigue una ley exponencial con la temperatura lo que indica que se trata de una conductividad térmicamente activada. La figura IV.21, muestra la variación del logaritmo de la conductividad, σ , con la inversa de la temperatura. A partir de la pendiente de esta recta, $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/KT}$, obtenemos el valor de la energía de activación, $E = 0.352 \text{ ev}$, del mismo orden que el valor obtenido por autores anteriores (9,24), que indica que los electrones están localizados.

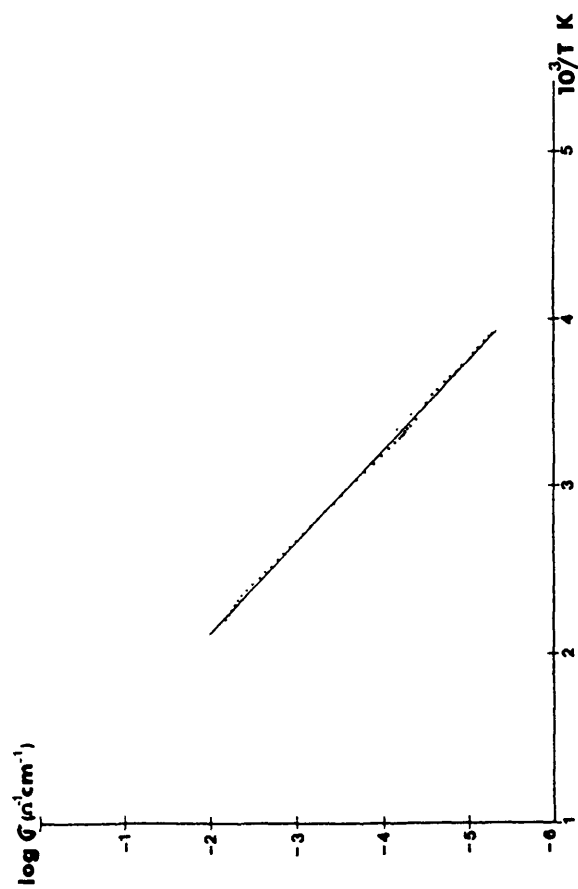


Figura IV.21. Evolución térmica de la conductividad eléctrica en el material $\text{BaFeO}_{2.50}$.

V.3.5 TRANSFORMACION ESTRUCTURAL POR LA ACCION DEL HAZ ELECTRONICO

En el curso del estudio por microscopía electrónica se observó que, después de un cierto tiempo bajo el haz electrónico, el material $\text{BaFeO}_{2.50}$ sufría una transformación estructural que se ponía de manifiesto tanto en los diagramas de difracción de electrones como en las correspondientes imágenes. Esta transformación se aceleraba al aumentar la intensidad del haz, sin volver a la situación original al disminuir la misma, tratándose, pues, de una transformación irreversible.

En la figura IV.22.a y b, se muestran los diagramas de difracción de electrones a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{1}]_C$ antes (simetría monoclinica) y después de sufrir la transformación. El diagrama del $\text{BaFeO}_{2.50}$ (monoclinico) ya ha sido descrito anteriormente (apartado IV.3.1). En el correspondiente a la fase "transformada", podemos observar una superestructura de orden 6 a lo largo de la dirección g_{211c} y otra de orden 2 a lo largo de la dirección $g_{01\bar{1}c}$. Por otro lado, las tres direcciones $[211]_C$, g_{211c} , $g_{12\bar{1}c}$ y $g_{1\bar{1}2c}$, y las tres $[01\bar{1}]_C$, $g_{01\bar{1}c}$, g_{101c} y g_{110c} que se observan en este diagrama, parecen ser equivalentes (lo que no ocurre en $\text{BaFeO}_{2.50}$ monoclinico)

En la figura IV.23.a y b representamos los diagramas de difracción de electrones correspondientes al eje de zona $[01\bar{1}]_C$ antes y después de la transformación respectivamente. En la figura IV.23.c y d, representamos esquemáticamente estos diagramas ampliándolos hasta el máximo de difracción $(3\bar{2}\bar{2})_C$.

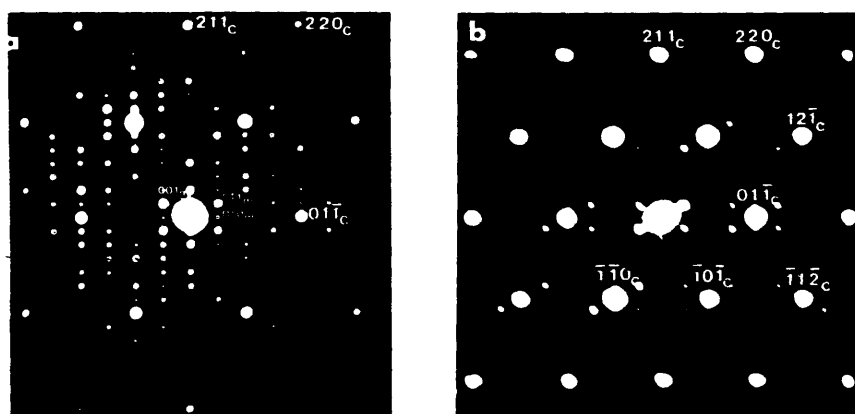


Figura IV.22. Diagramas de difracción de electrones del material

$\text{BaFeO}_{2.50}$. Eje de zona $[1\bar{1}\bar{1}]_c$

a. antes de la transformación : simetría monoclinica

b. después de estar sometido a la acción del haz

electrónico : simetría ortorrómbica.

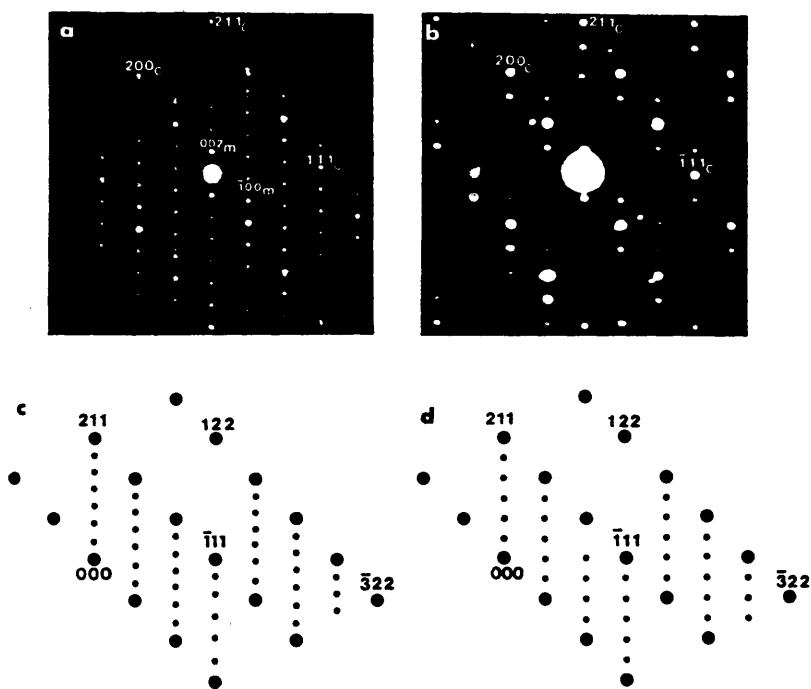


Figura IV.23. a. Diagrama de difracción de electrones de la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$, simetría monoclinica. Eje de zona $[01\bar{1}]_c$ (esquemmatizado en c).

b. Diagrama de difracción de electrones de la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ después de su transformación por la acción del haz electrónico. (esquemmatizado en d).

Podemos observar que la superestructura de orden 7 que presentaba la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ (monoclínica) desaparece, mientras que la distancia $d_{1\bar{1}\bar{1}0}$ se triplica.

En la figura IV.24 presentamos una secuencia de imágenes, a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{1}]_c$, que muestran la progresiva transformación del material en el microscopio. Podemos ver que, la fase transformada presenta dominios girados entre sí 60° . Si esto es así, el diagrama de difracción correspondiente (figura IV.22) podría descomponerse en tres diagramas distintos girados entre sí 60° . En cada uno de ellos, la simetría es ortorrómbica correspondiendo a la siguiente red recíproca :

$$\begin{aligned} a_o^* &= 1/3 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* \\ b_o^* &= 1/2 [01\bar{1}]_c^* \\ c_o^* &= 1/6 [211]_c^* \end{aligned}$$

La descomposición de dicho diagrama en los tres correspondientes, la red recíproca de cada dominio (en relación con la red recíproca cúbica) y la red recíproca total, suma de las tres anteriores se representan en las figuras IV.25.a, b y c y IV.26 respectivamente.

Por otro lado, la relación entre la celda real cúbica y ortorrómbica, representada junto a la monoclinica en la figura IV.27, será de la forma :

$$\begin{bmatrix} a_o \\ b_o \\ c_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 2 & \bar{2} \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{bmatrix}$$

y el valor aproximado de los parámetros :

$$a_o \approx 7 \text{ \AA} ; b_o \approx 5.7 \text{ \AA} \text{ y } c_o \approx 10 \text{ \AA}.$$

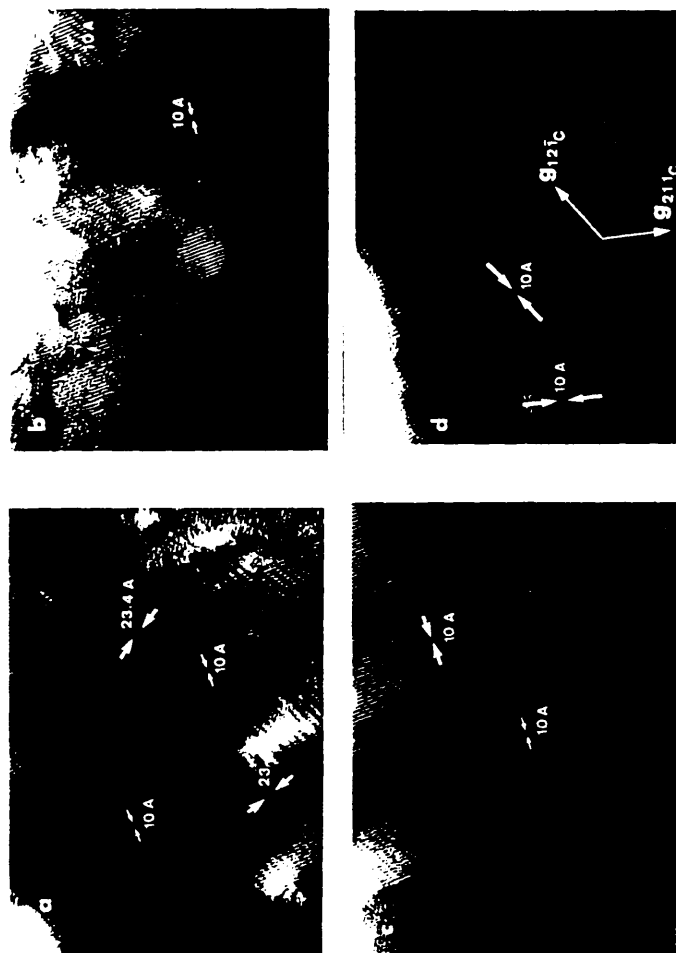
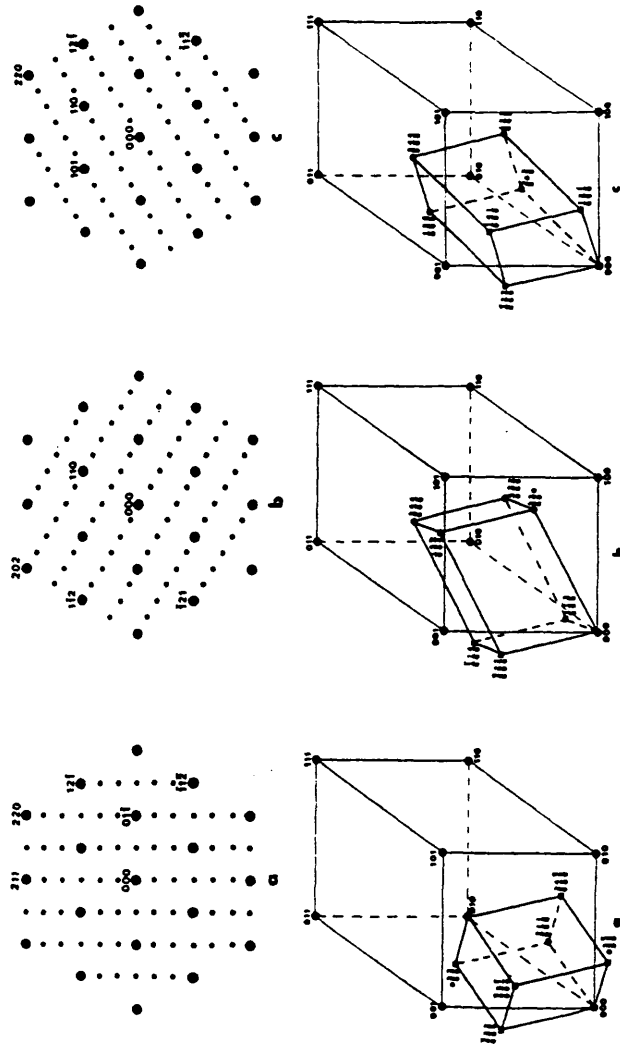


Figura IV.24. Secuencia de imágenes a lo largo de la dirección $\{111\}_c$ durante la transformación del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ en el microscopio



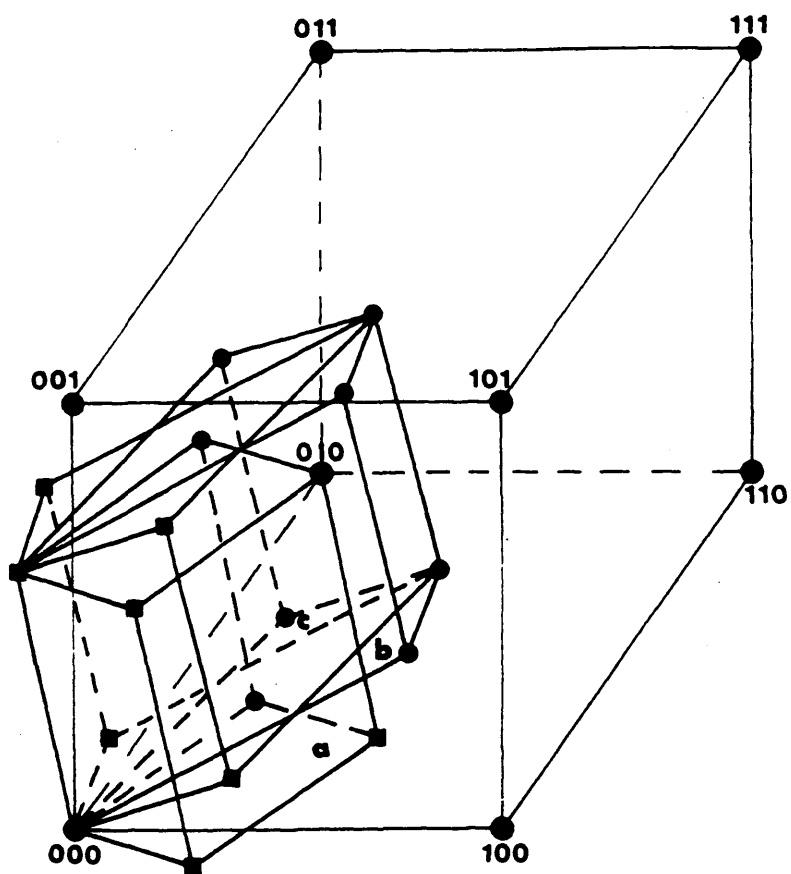
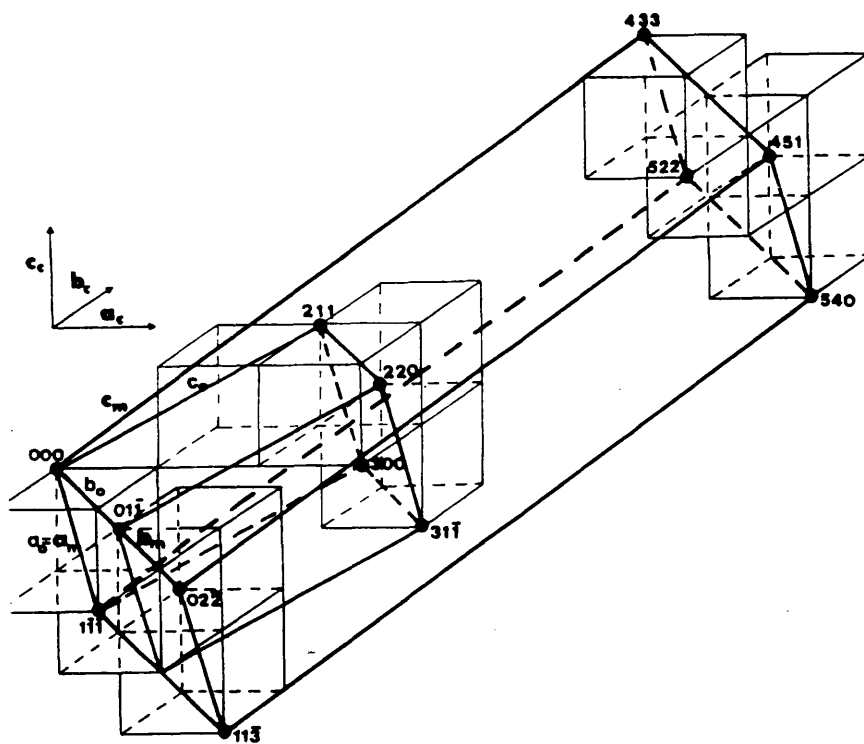


Figura IV.26. Red recíproca correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría ortorrómbica suma de los tres dominios anteriores.



ra IV.27. Representación esquemática de la relación entre las redes reales monoclinica y ortorrómbica con la perovskita pseudocúbica para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$.

En la determinación de la composición de la fase ortorrómbica, pueden plantearse tres hipótesis:

1. Que esté reducida con respecto al material $\text{BaFeO}_{2.50}$ monoclinico.
2. Que esté oxidada con respecto a éste
3. Que tenga idéntica composición.

La reducción de este material ha sido estudiada por P. Neu ; para la reducción de este material, son necesarias temperaturas muy elevadas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) y presiones de oxígeno muy bajas. De este forma el material $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ puede reducirse hasta una composición límite $\text{BaFeO}_{2.49}$, sin que se observe ningún cambio de simetría en el mismo. Si la reducción es mayor, el producto se descompone observándose la aparición de Fe metálico. De acuerdo con estos resultados, la reducción del material no podría explicar el cambio de simetría observado en el mismo (25,26).

Por lo que se refiere a la segunda hipótesis, parece conveniente recordar que procesos de oxidación en las condiciones reductoras en las que trabaja el microscopio electrónico (irradiación de electrones y $\text{Po}_2 \approx 10^{-5}-10^{-6}$ atm), se han descrito en algunos casos en los que se produce una oxidación parcial en algunas zonas de la superficie de algunos metales (27). Sin embargo parece difícil de justificar que, en estas condiciones experimentales, se produzca una transformación en todo el cristal, como la que se observa, acompañada de un proceso de oxidación.

Por ello, creemos que la composición de la fase monoclinica no varía durante el proceso de la transformación, de tal forma

que la composición de la fase ortorrómbica es también $\text{BaFeO}_{2.50}$.

Por otro lado, no hay que olvidar que esta transformación es irreversible. lo que parece indicar que existirían dos fases, susceptibles de ser aisladas a temperatura ambiente, de igual composición y de simetría diferente. Este hecho, ya había sido señalado por T. Ichida; en la descomposición de BaFeO_4 al aire, a temperaturas entre $520-700^\circ\text{C}$, este autor encuentra una fase, donde todo el hierro está en estado de oxidación +3, " $\text{BaFeO}_{2.5}$ fase de baja temperatura" de simetría desconocida, lo que nos impide comparar estos resultados (28). Desgraciadamente, todos los intentos realizados para sintetizar la fase de simetría ortorrómbica han sido infructuosos, obteniéndose en todos los casos la fase de simetría monoclinica. Esto nos sugiere que quizás condiciones tan energéticas como las del microscopio sean necesarias para la obtención del material con simetría ortorrómbica.

Esta transformación será comentada en mayor profundidad en el apartado siguiente.

IV.3.6. ESTABILIDAD TERMICA DEL MATERIAL $\text{BaFeO}_{2.50}$

Las transiciones de fase del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ fueron estudiadas por S. Mori en 1966 (29). Según estos datos, la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ se transforma en una fase de simetría cúbica a 800°C al calentarla en atmósfera inerte. Por el contrario, si la experiencia se realiza al aire, la muestra sufre una ligera oxidación y no se transforma hasta 880°C . En el enfriamiento, tanto en uno como en otro caso, la transformación es reversible obteniéndose de nuevo la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ de partida.

Con objeto de comprobar estos resultados se realizó un estudio de la estabilidad térmica de este material. Para ello, hemos utilizado tres técnicas : análisis térmico-gravimétrico (ATG), análisis térmico-diferencial (ATD) y difracción de rayos X en función de la temperatura.

El termograma de este material ha sido registrado al aire y en atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos se representan en la figura IV.28 . El ATG correspondiente a la experiencia realizada en atmósfera de nitrógeno no ha sido representado ya que no se aprecia ninguna variación en la masa del material entre 25 y 1200°C , ni en la curva de calentamiento ni en la de enfriamiento. El ATD correspondiente muestra, en ambos casos, un efecto endotérmico a 880°C al aire y 850°C en atmósfera de nitrógeno. Esta transformación es reversible, si bien las temperaturas del proceso exotérmico son ligeramente diferentes (870 y 840°C , respectivamente). En la experiencia realizada en atmósfera de nitrógeno, el difractograma del residuo muestra los

máximos de difracción correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría monoclinica. Por el contrario, el diagrama de difracción de rayos X del residuo obtenido al realizar la experiencia al aire, representado en la figura IV.29 del apartado IV.4.1, corresponde a una fase de simetría cúbica, de máximos de difracción muy anchos y de composición aproximada $\text{BaFeO}_{2.54}$ que estudiaremos posteriormente (Apartado IV.4.4).

De acuerdo con estos resultados, la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ es estable entre 25 y 1200°C cuando se calienta en atmósfera de nitrógeno, sufriendo una ligera oxidación (~3% de Fe^{4+}) cuando se enfría al aire.

Para estudiar la transición endotérmica que tiene lugar a temperaturas próximas a 900°C, se realizó un estudio por difracción de rayos X del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ a distintas temperaturas; los diagramas correspondientes, se representan en la figura IV.29.

Entre 25 y 600°C el material no sufre ningún cambio apreciable. A partir de este valor, los diagramas de difracción evolucionan aumentando progresivamente la intensidad de los máximos de difracción que corresponden a una fase de simetría cúbica hasta que, a temperaturas del orden de 950-1000°C, el diagrama (figura IV.30) corresponde a una fase de simetría cúbica, bien cristalizada, de parámetro aproximado 4.10 Å. Esta transición no parece ocurrir bruscamente, sino de una forma gradual entre 600 y 900°C.

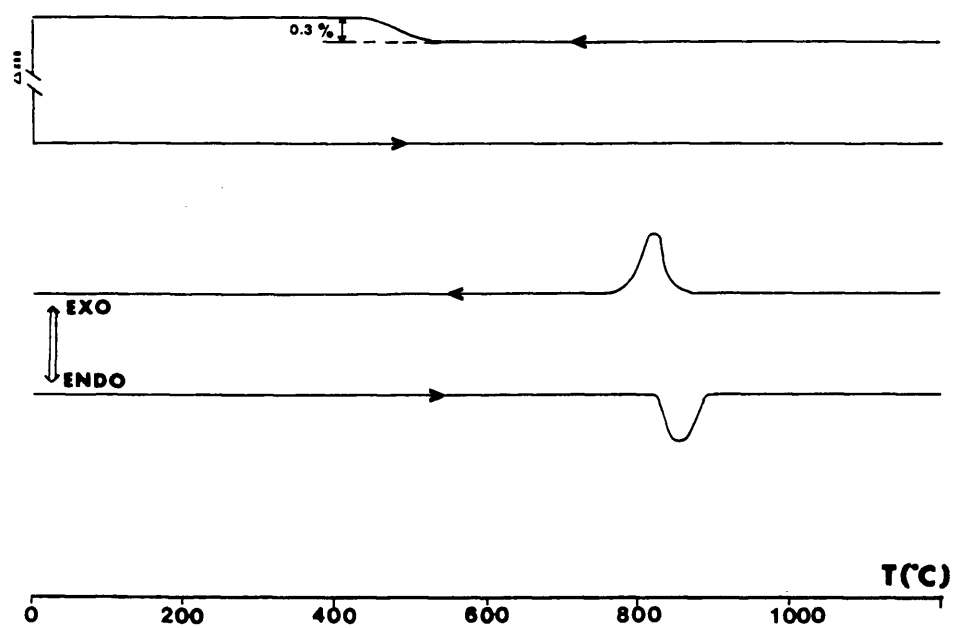


Figura IV.28. Curvas de ATG y ATD correspondientes al material
 $\text{BaFeO}_{2.50}$.

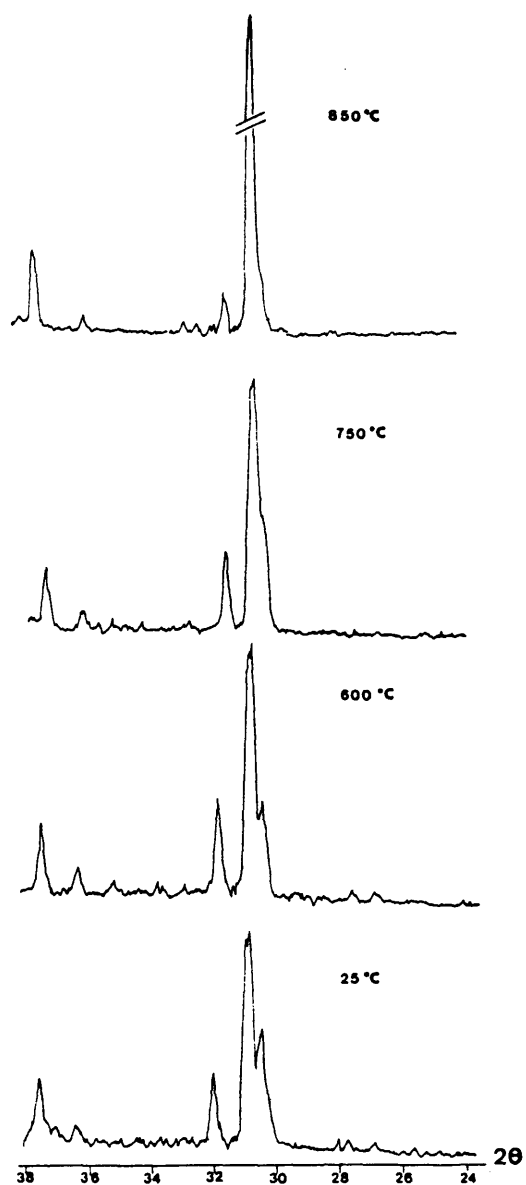


Figura IV.29. Diagramas de difracción de rayos X a distintas temperaturas correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.50}$

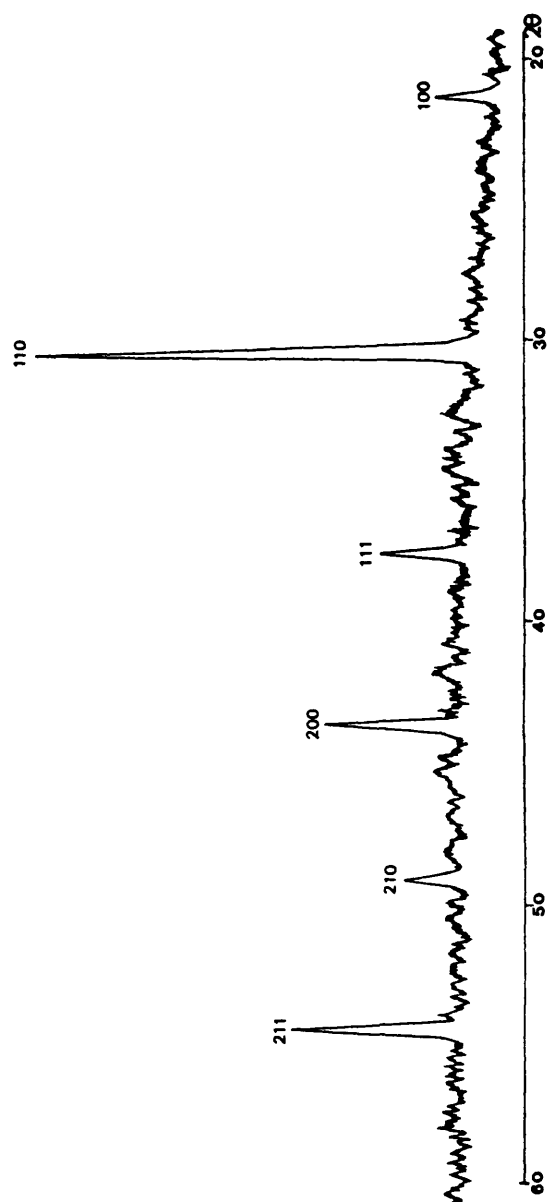


Figura IV.30. Diagrama de difracción de rayos X a 900°C para el material $\text{BaFeO}_{2.50}$.

Este tipo de transiciones han sido observadas en compuestos de la misma composición como $\text{SrFeO}_{2.50}$ (23) o $\text{SrCoO}_{2.50}$ (30). En este último, la transición se asocia con un fenómeno orden-desorden de las vacantes oxígeno. Podríamos explicar de este modo la transición observada en $\text{BaFeO}_{2.5}$. Sin embargo, este caso parece mas complejo ya que no podemos olvidar que el material sufre también una transformación bajo el haz electrónico descrita en el apartado anterior. No conocemos exactamente las condiciones de trabajo (P_{O_2} y T) en el microscopio electrónico, lo que dificulta la interpretación de los resultados. A pesar de esto, y del conjunto de todos los datos de que disponemos, pueden plantearse las siguientes hipótesis:

1. Que se trate de dos procesos no relacionados :

En función de las distintas condiciones de presión y temperatura, la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría monoclinica sufre dos transformaciones :

Monoclinica <-----> cúbica (reversible)
 Monoclinica -----> ortorrómbica (irreversible)

Esta segunda transición no podría observarse en el ATD realizado ya que sólo se obtendría en condiciones similares a las de trabajo en el microscopio .

2. Puede tratarse también de un proceso del tipo:

Monoclinica -----> ortorrómbica -----> cúbica .

Siendo la temperatura del primer proceso menor que la del segundo.

Si el proceso de intercambio energético entre la fase monoclinica y la ortorrómbica es lo suficientemente lento,

podría no observarse en el ATD. Este tipo de transiciones son conocidas y existe un amplio número de ellas en la bibliografía (31).

Cabe preguntarse, porqué esta fase no se observa por difracción de rayos X. Sin embargo, teniendo en cuenta que no se conoce el diagrama de difracción de rayos X de la fase ortorrómbica aislada, y que es posible que los máximos de difracción que corresponden a este material, solapen, bien con los de la fase de simetría monoclinica, bien con los correspondientes a la de simetría cúbica, es difícil poder diferenciar de este modo, los tres tipos de simetría.

La fase ortorrómbica, formada a temperatura mas baja que la cúbica quizá solo podría aislarse en condiciones de enfriamiento muy drásticas. Hemos realizado algunas experiencias congelando, desde varias temperaturas a temperatura ambiente, en una placa de cobre con objeto de aumentar la velocidad de enfriamiento. A pesar de esto, en todos los casos obtenemos la fase de simetría monoclinica.

Siguiendo este razonamiento, el efecto endotérmico observado en la curva de ATD, debe corresponder a la transición ortorrómbica -----> cúbica a aproximadamente 900°C.

En los dos casos, estos cambios de fase están relacionados con un proceso orden-desorden de las vacantes oxígeno en estos materiales. La fase cúbica, la de mayor simetría, representa el estado en el que las vacantes se encuentran al azar (30). La fase de simetría ortorrómbica, podría representar un estado intermedio en el orden de las mismas.

IV. 4. BaFeO_{3-y}

IV.4.1. DIFRACCION DE RAYOS X

En la figura IV.31, representamos el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.91}$. Todas las reflexiones pueden asignarse satisfactoriamente en el sistema hexagonal con parámetros $a = 5.77 \text{ \AA}$; $c = 27.99 \text{ \AA}$.

Estos parámetros y el tipo de simetría están en perfecto acuerdo con los obtenidos por M. Zanne (12) para una fase de composición similar.

En el margen de composición $\text{BaFeO}_{2.87} - \text{BaFeO}_{2.83}$, los diagramas de difracción de rayos X muestran máximos correspondientes a las fases tipo 6H y 12H.

El diagrama de difracción correspondiente a la fase $\text{BaFeO}_{2.70}$, de simetría hexagonal tipo 6H, isoestructural con BaTiO_3 (32), y también descrito anteriormente (9,12), se representa en la figura IV.32. Su indexación ha sido realizada de acuerdo con el diagrama de difracción calculado a partir de las posiciones atómicas, obtenidas por difracción de neutrones, para los átomos de bario, hierro y oxígeno, propuestas por L. Hutchison *et al* (33) mediante el método de Rietveld (15)

Todas las fases obtenidas en el margen de composición $\text{BaFeO}_{2.80-2.65}$, presentan este tipo de simetría. En la tabla IV-VII se recogen los parámetros refinados de todas estas fases y en la figura IV.33 la variación de estos con la composición.

Al aumentar la cantidad de Fe^{4+} , los parámetros disminuyen como consecuencia del menor radio iónico del Fe^{4+} en relación con el del Fe^{3+} - $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.585 \text{ \AA}$ (34). -

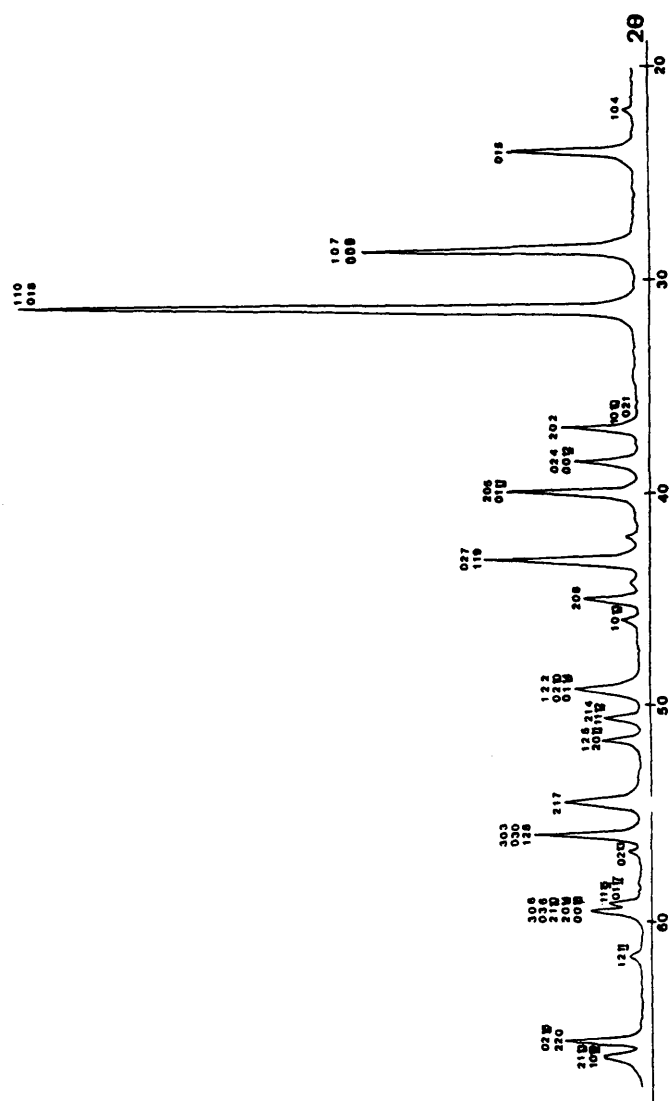


Figura IV.31. Diagrama de difracción de Rayos X correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.93}$ de simetría hexagonal tipo 12H.

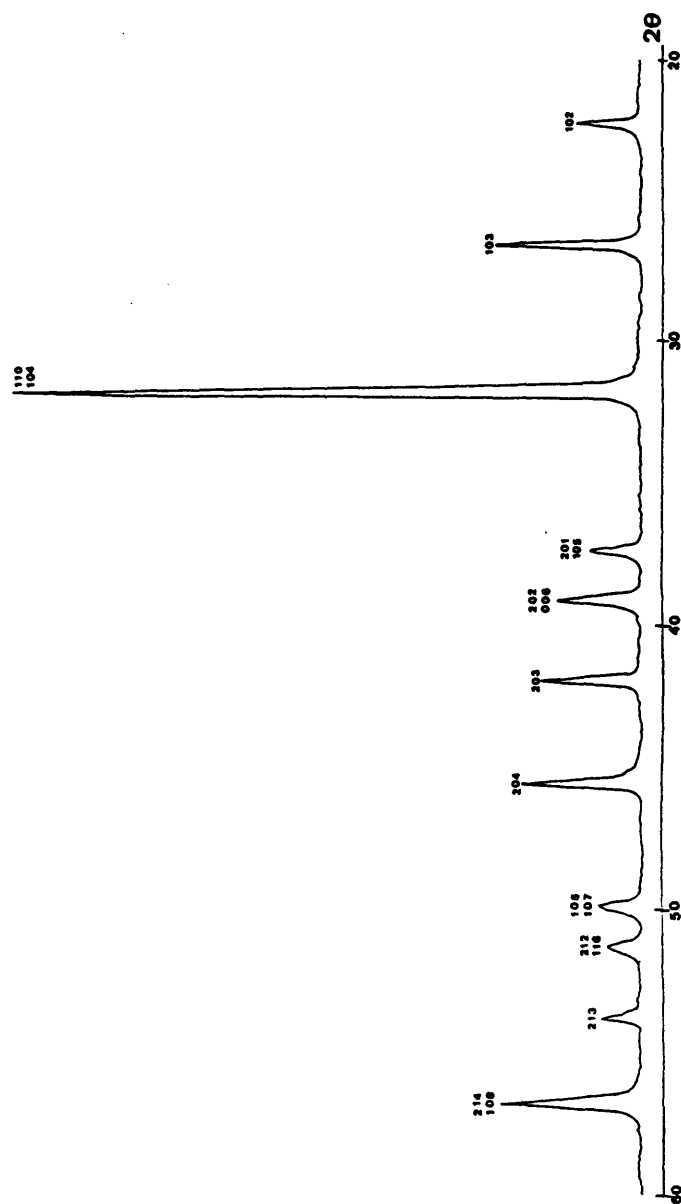


Figura IV.32. Diagrama de difracción de Rayos X correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.70}$ de simetría hexagonal tipo 6H.

TABLA IV.7. Valores de los parámetros refinados para los materiales de simetría hexagonal tipo 6H.

Fórmula	a = b (Å)	c (Å)
BaFeO _{2.78}	5.680 ± 0.004	13.93 ± 0.01
BaFeO _{2.76}	5.682 ± 0.002	13.95 ± 0.01
BaFeO _{2.73}	5.685 ± 0.005	13.96 ± 0.01
BaFeO _{2.69}	5.689 ± 0.006	13.96 ± 0.01
BaFeO _{2.68}	5.689 ± 0.002	13.96 ± 0.01
BaFeO _{2.65}	5.690 ± 0.004	13.97 ± 0.02
BaFeO _{2.64}	5.690 ± 0.002	13.98 ± 0.01
BaFeO _{2.63}	5.696 ± 0.001	14.01 ± 0.02

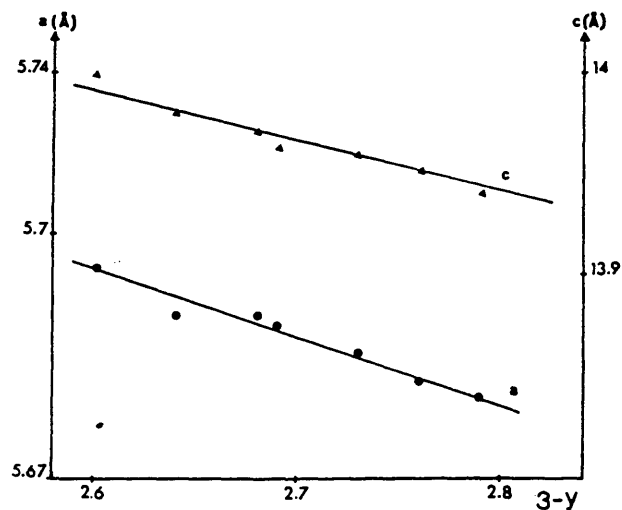


Figura IV.33. Variación de los parámetros a y c con la composición para las muestras de simetría hexagonal tipo 6H.

En las figuras IV.34 a y b se representan los diagramas de difracción de rayos X de las fases $\text{BaFeO}_{2.64}$ y $\text{BaFeO}_{2.60}$ respectivamente. Comparándolos con el obtenido para el de una fase de simetría hexagonal tipo 6H, podemos observar dos claras diferencias :

1. Ensanchamiento de los picos
2. Aumento de las intensidades relativas de las reflexiones que corresponderían a una perovskita cúbica (señaladas en figura IV.34 con una flecha) en relación con el resto de los máximos de difracción.

Estas diferencias pueden apreciarse mas claramente en la figura IV.35. En la figura IV.35.a se representa el diagrama de difracción correspondiente a la fase hexagonal tipo 6H de composición $\text{BaFeO}_{2.70}$ (secuencia de capas ABCACBA) , calculado por el método de Rietveld (15). En la IV.35.b, el correspondiente a una hipotética perovskita cúbica BaFeO_3 igualmente calculado por el método de Rietveld (15) y en la figura IV.35.c el diagrama obtenido experimentalmente para la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.60}$.

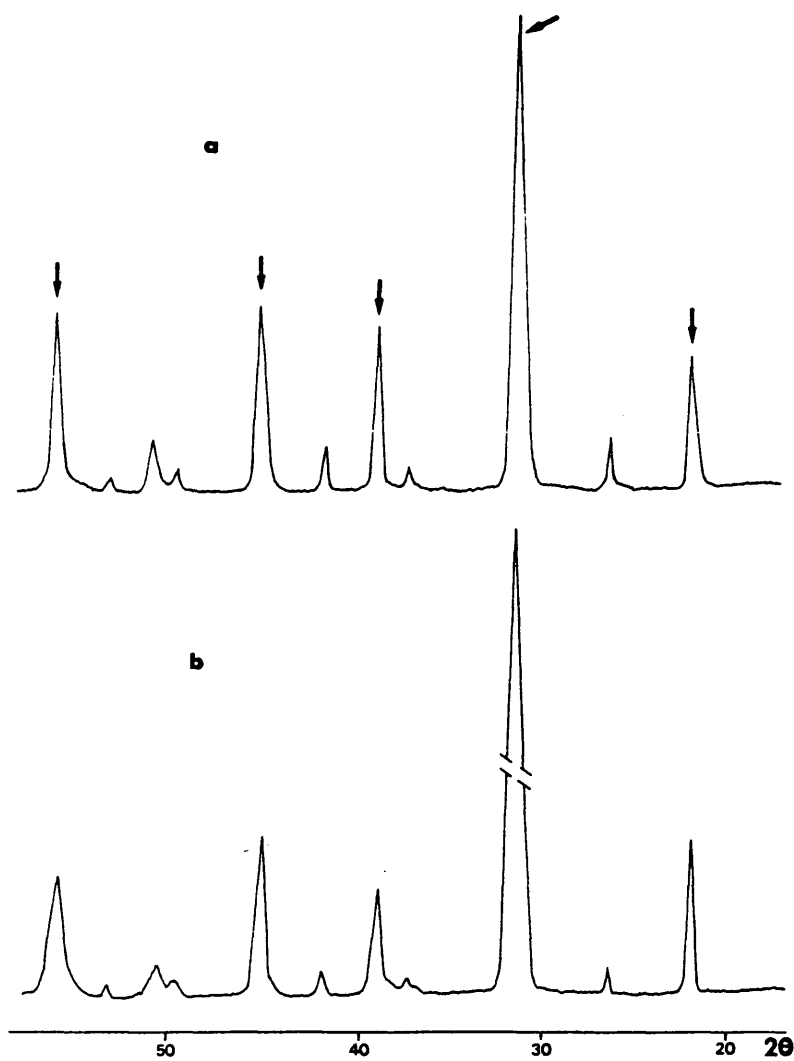


Figura IV.34. Diagramas de difracción de Rayos X correspondientes
a los materiales : a. $\text{BaFeO}_{2.64}$; b. $\text{BaFeO}_{2.60}$.

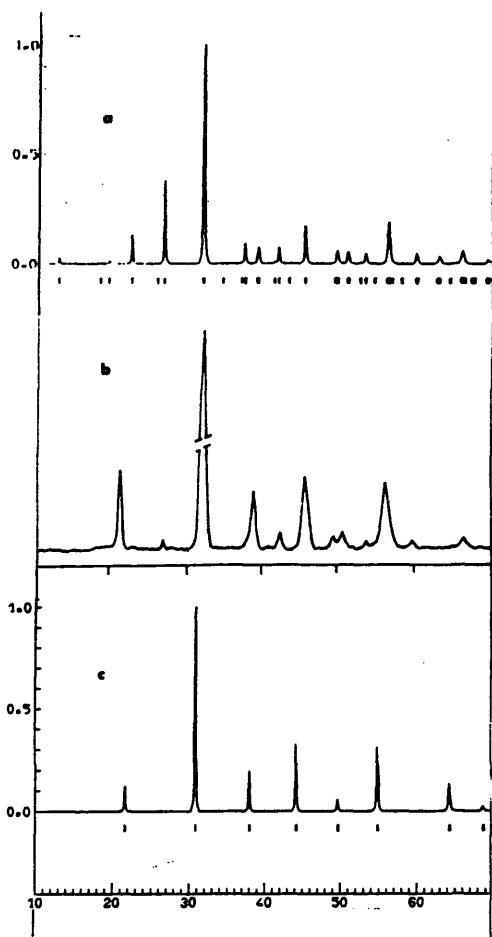


Figura IV.35. a. Diagrama de difracción de Rayos X calculado por el método de Rietveld para BaFeO_3 de simetría hexagonal tipo 6H .
 b. Diagrama de difracción de Rayos X obtenido experimentalmente para el material $\text{BaFeO}_{2.80}$.
 c. Diagrama de difracción de Rayos X calculado por el método de Rietveld para BaFeO_3 de simetría cúbica.

Podemos observar que esta fase presenta un diagrama de difracción de rayos X mas próximo al de la fase cúbica que al de la fase hexagonal. Esto parece indicar que la disminución en la concentración de Fe^{4+} da lugar a estructuras donde el tipo de empaquetamiento es mayoritariamente cúbico. La comparación de los diagramas de difracción nos lleva a formular las siguientes hipótesis :

- Las nuevas fases $\text{BaFeO}_{2.60-2.64}$ son nuevos tipos hexagonales donde el número de capas AO_3 empaquetadas cúbicamente es superior a las que lo hacen de forma hexagonal.

- Las fases de composición $\text{BaFeO}_{2.65-2.60}$ están formadas por mezcla de una fase hexagonal 6H con otra fase cúbica de tal forma que la composición media resultante sea, según el caso, $\text{BaFeO}_{2.60}$ o $\text{BaFeO}_{2.65}$.

Con el fin de confirmar cual de estas hipótesis es cierta, fue necesario realizar un estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica; estos resultados serán discutidos posteriormente.

Al disminuir la cantidad de Fe^{4+} , y para una fase de composición $\text{BaFeO}_{2.57}$, figura IV.36, se obtiene un diagrama de difracción de Rayos X muy próximo al obtenido para la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.60}$, donde aún no toda la fase hexagonal ha desaparecido. Aunque de forma aproximada, esta fase podría presentar simetría cúbica con un parámetro aproximado a $\approx 4.09 \text{ \AA}$, por lo que el empaquetamiento de las capas AO_3 en esta fase debe ser cúbico.

A temperaturas algo mas elevadas, del orden de 900°C ,

obtenemos una fase de composición $\text{BaFeO}_{2.56}$, representada en la figura IV.37, que fue descrita anteriormente por M. Zanne (12) en el sistema tetragonal con parámetros $a = 8.20 \text{ \AA}$, $c = 7.90 \text{ \AA}$.

Al aumentar la temperatura, se obtienen los diagramas de difracción de rayos X de las figuras IV.38.a, b y c que corresponden respectivamente a muestras de composición $\text{BaFeO}_{2.54}$, $\text{BaFeO}_{2.52}$ y $\text{BaFeO}_{2.5+s}$ ($s \leq 0.01$). Es importante señalar que en estos márgenes de composición ($\text{BaFeO}_{2.6-2.5+s}$), la reproducibilidad de los resultados, es muy difícil. Teniendo en cuenta que tanto el método de preparación como la temperatura y el tiempo de recocido son fijos, parece que la velocidad de enfriamiento es crítica en las condiciones de preparación de estos materiales, de tal forma que pequeñas variaciones en la misma, dan lugar a muestras con diferentes diagramas de difracción de rayos X manteniéndose su composición prácticamente constante. Así, en la figura IV.39, representamos los diferentes resultados obtenidos a la temperatura de 900°C para una fase cuya composición analizada era siempre $\text{BaFeO}_{2.56}$. Como consecuencia de esto, y del propio aspecto de los diagramas de difracción de rayos X (máximos de difracción anchos y poco resueltos) en el intervalo comprendido entre $\text{BaFeO}_{2.6-2.5+s}$, los resultados de rayos X no son suficientes para poder determinar sin ambigüedad la simetría de estas fases. Sin embargo, parece claro que en todo este margen de composición el tipo de empaquetamiento es fundamentalmente cúbico. Así, todos los diagramas parecen derivar del cúbico de la perovskita, habiendo desaparecido, desde la composición $\text{BaFeO}_{2.60}$ las reflexiones características del empaquetamiento hexagonal.

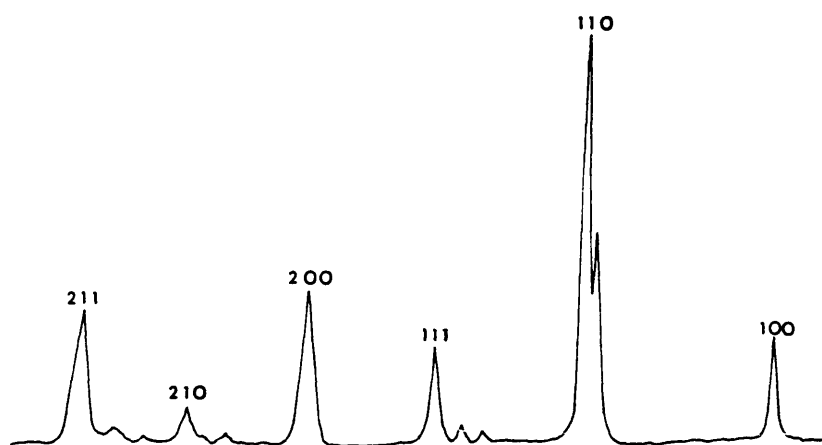


Figura IV.37. Diagrama de difracción de Rayos X correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.56}$.

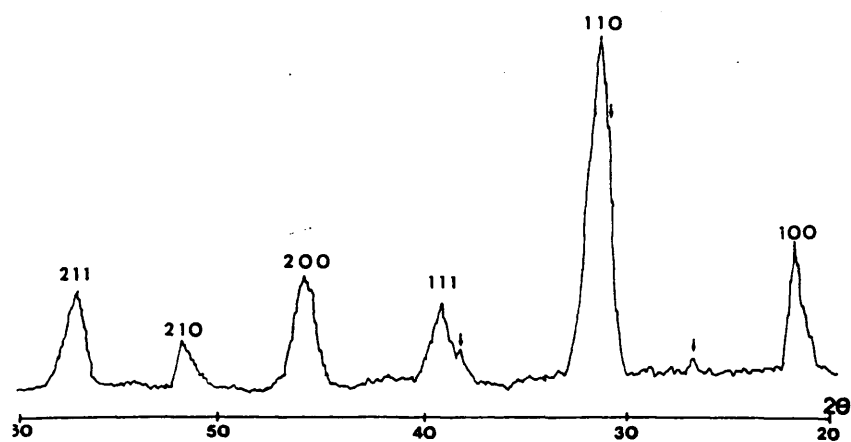


Figura IV.38. Diagrama de difracción de Rayos X correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.57}$.

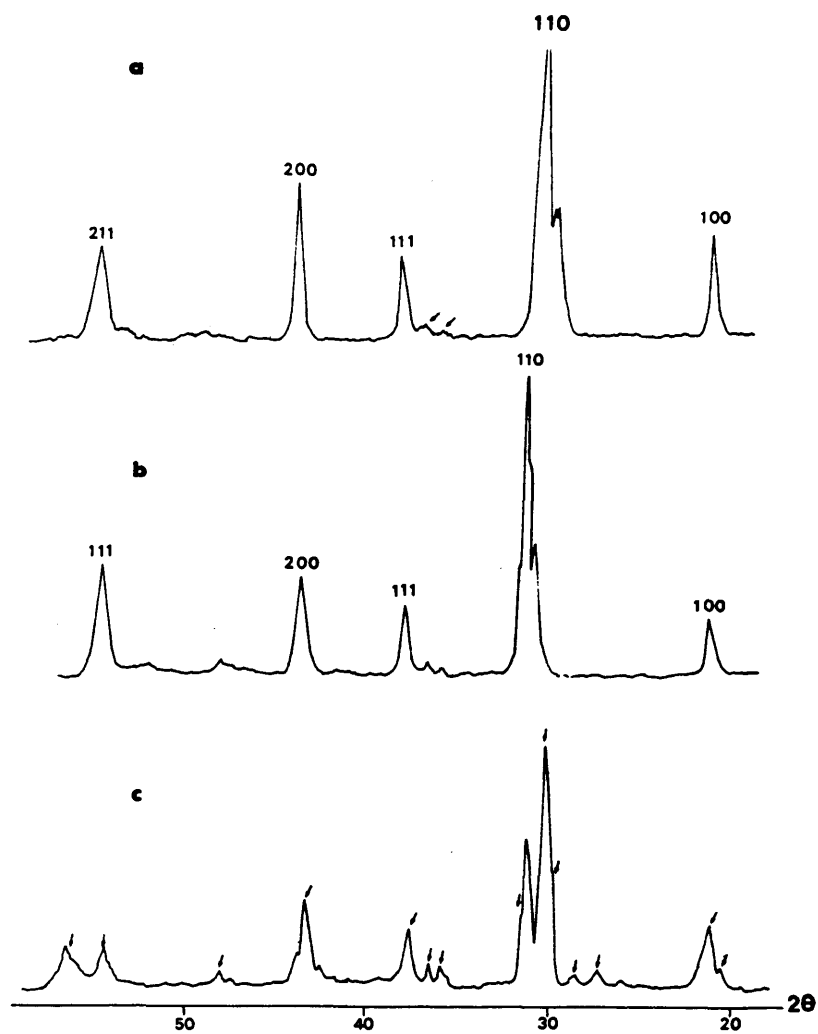


Figura IV.38. Diagramas de difracción de Rayos X correspondientes
a los materiales : a. $\text{BaFeO}_{2.54}$; b. $\text{BaFeO}_{2.52}$;
c. $\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$.

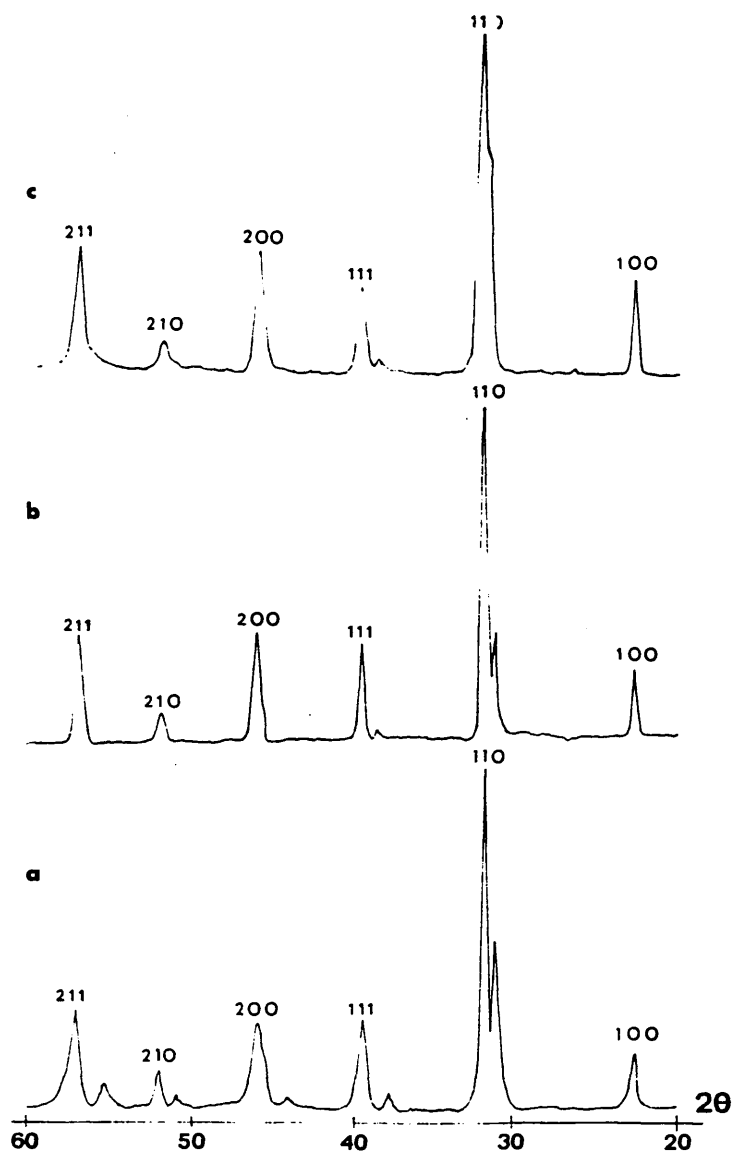
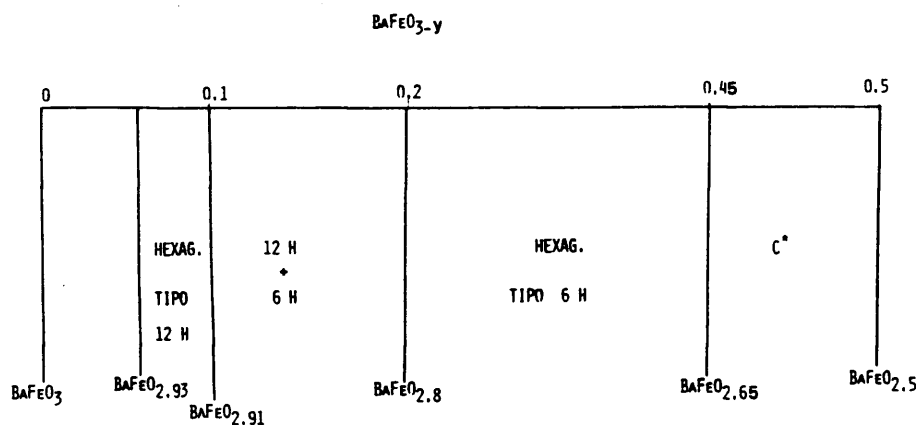


Figura IV.39. Diagramas de difracción de Rayos X correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.56}$ obtenidos en distintas síntesis.

De acuerdo con el conjunto de estos resultados el diagrama de fases que se obtiene, según nuestro método de síntesis, puede representarse esquemáticamente de la forma siguiente :



C*: empaquetamiento de las capas AO_3 fundamentalmente cúbico

Lo que nos permite dividir , de acuerdo con los datos de rayos X, el sistema en tres partes principales :

- * $\text{BaFeO}_{2.93-2.87}$: simetría hexagonal 12-H
- * $\text{BaFeO}_{2.80-2.65}$: simetría 6H-Hexagonal
- * $\text{BaFeO}_{2.6-2.5+\delta}$: empaquetamiento fundamentalmente cúbico

IV.4.2. $\text{BaFeO}_{2.93-2.87}$: Simetría Hexagonal tipo 12-H

SIMETRIA HEXAGONAL TIPO 12 H

La secuencia de las capas AO_3 del tipo estructural 12-H, fue inicialmente descrita por R. Ward (35) como formada por dos pares de capas empaquetadas cúbicamente entre pares de capas con empaquetamiento hexagonal compacto. En 1969, C. Chamberland (36), describió la estructura del compuesto $BaCrO_3$, preparada con alta presión de oxígeno, de tipo 12-H, como cadenas de tres octaedros compartiendo caras unidas por octaedros que comparten los vértices a lo largo del eje c.

En 1971 M. Zanne *et al* (37) trabajando con presiones de oxígeno variables, obtuvieron fases $BaFeO_{3-y}$ metaestables, isoestructurales con $BaCrO_3$ 12-H, de secuencia de apilamiento $(hhcc)_3$. De este modo, y considerando como posible grupo de espacio el $R\bar{3}m$ situaron los átomos de bario, hierro y oxígeno en las posiciones ideales de acuerdo con este tipo de empaquetamiento como veremos posteriormente.

T. Ichida (28) obtuvo, en la descomposición del material $BaFeO_4$, en un amplio margen de composición, fases $BaFeO_{3-y}$ con simetría tetragonal. Sin embargo las distancias interplanares dadas por estos autores para la fase de composición $BaFeO_{2.80}$ de simetría tetragonal, son las mismas que las obtenidas por M. Zanne (37) para el material $BaFeO_{2.90}$ de simetría hexagonal tipo 12-H; ésto, junto con las condiciones de preparación (ambas han sido preparadas en atmósfera de oxígeno), sugiere que se trata de los mismos materiales.

Por otro lado, y a pesar de que algunos autores (38) afirman haber crecido cristales de estas fases, ningún estudio de la estructura de las mismas ha sido publicado con posterioridad al de M. Zanne *et al* (37). Por ello, y con objeto de afinar este modelo estructural, hemos confirmado la simetría y la celda unidad del material $\text{BaFeO}_{2.93}$ por difracción de electrones y por microscopía electrónica y aplicado el método de Rietveld, a partir de datos de difracción de rayos X, al afinamiento de la estructura.

IV.4.2.1. DIFRACCION DE ELECTRONES Y MICROSCOPIA ELECTRONICA

Antes de iniciar este estudio, creemos conveniente insistir en el diferente tipo de empaquetamiento de las llamadas perovskitas hexagonales y la perovskita cúbica. En la Perovskita, la secuencia que se obtiene en la dirección $[111]_c$, es decir, la dirección del apilamiento de las capas, es ABCABC..., ésto es, la propia de un empaquetamiento cúbico. Por el contrario, en las perovskitas hexagonales, el empaquetamiento de las capas AO_3 , a lo largo de esta dirección es, o bien toda hexagonal, ABABA..., o una mezcla de hexagonal y cúbico como el caso que nos ocupa.

Por esta razón, la celda cúbica perovskita no puede considerarse, de una forma rigurosa, una subestructura de las perovskitas hexagonales, éstas últimas con un factor de Goldsmith mayor que uno. Sin embargo, en el estudio por difracción de electrones, es útil establecer las relaciones geométricas entre ambas celdas por lo que, inicialmente, estudiaremos la relación

entre la celda cúbica perovskita y la tipo 12-H.

En las figuras IV.40 y IV.41, mostramos los diagramas de difracción de electrones de la muestra de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.93}$ a lo largo de los ejes de zona $[001]_h$ y $[010]_h$ respectivamente.

Estos resultados, ponen de manifiesto que sólo las reflexiones $-h+k+l = 3n$ aparecen en los diagramas. Esto muestra la simetría romboédrica de este compuesto, anunciada inicialmente por M. Zanne *et al* aunque, por mayor simplicidad, seguiremos describiendo la celda en el sistema hexagonal.

La relación entre la celda 12-H y la cúbica perovskita, es de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} a_h^* &= 1/3 [211]_c^* \\ b_h^* &= 1/3 [2\bar{1}\bar{1}]_c^* \\ c_h^* &= 1/12 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* \end{aligned}$$

que podemos expresar matricialmente :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h^* = \begin{bmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 & \bar{1}/3 \\ 1/12 & \bar{1}/12 & \bar{1}/12 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_c^*$$

Teniendo en cuenta que si $[A]^* = M [B]^*$, $[A] = (M^*)^{-1} [B]$, la relación entre ambas celdas directas vendrá dada por :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h = \begin{bmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 1 \\ 4 & \bar{4} & \bar{4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_c$$

la relación entre los parámetros:

$$\begin{aligned}\bar{a}_h &= \bar{a}_c + 0 + \bar{c}_c; & b_h &\approx \sqrt{2} a_c \\ \bar{b}_h &= 0 + \bar{b}_c - \bar{c}_c; & a_h &\approx \sqrt{2} a_c \\ \bar{c}_h &= 4\bar{a}_c - 4\bar{b}_c - 4\bar{c}_c; & c_h &\approx 4\sqrt{3} a_c\end{aligned}$$

La relación entre ambas celdas real y recíproca se representa en la figura IV.42 a y b respectivamente.

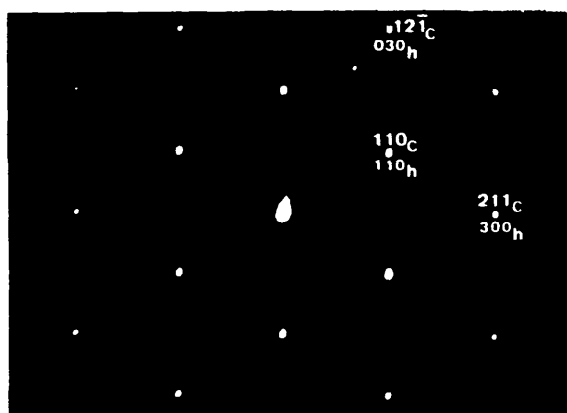


Figura IV.40. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.93}$. Eje de zona $[001]_h$.

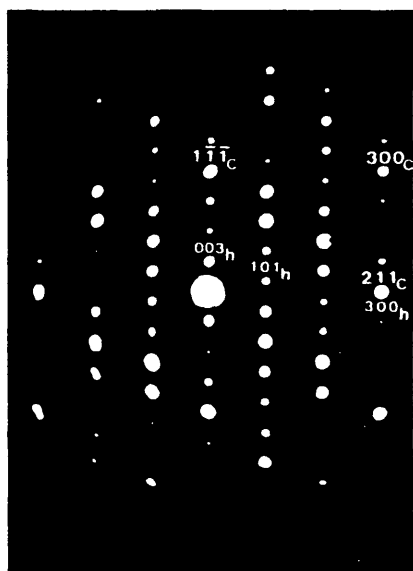


Figura IV.41. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.93}$. Eje de zona $[010]_h$.

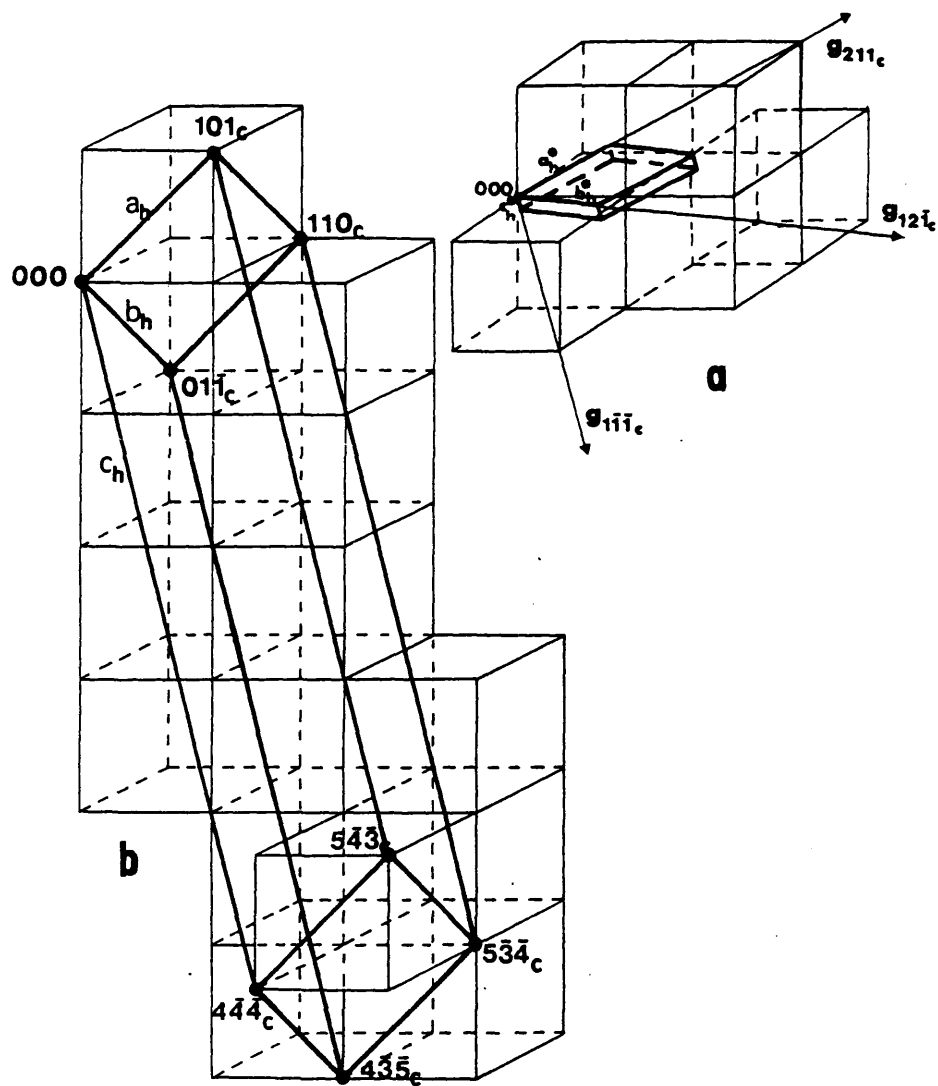


Figura IV.42. a. Representación esquemática de la relación entre la celda recíproca hexagonal y pseudocúbica.
b. Relación entre ambas celdas reales.

Microscopía Electrónica

Los politipos hexagonales en los que la estructura está relacionada con la de la perovskita, han sido estudiados principalmente por A. Jacobson y H. Hutchison. Cuando los cristales se orientan perpendicularmente a la dirección $[100]_h$, las posiciones de los cationes A y, especialmente las del bario, aparecen en líneas oscuras. De este modo, se ha obtenido la secuencia de las capas AO_3 de varias fases tales como $BaCoO_{2.61}$ (33), $BaFeO_{2.79}$ (33), $Ba_4Ta_3LiO_{12}$ (40), etc... todas ellas con mezclas de empaquetamientos cúbicos y hexagonales.

V. Caignaert (41), afirma que cada cambio de pendiente de estas líneas oscuras puede atribuirse a la presencia de un plano hexagonal h; de este modo, estudia por microscopía electrónica el sistema Ba-Fe-Mn-O.

En la figura IV.43, se observa la imagen a lo largo de la dirección $[100]_h$ correspondiente al material de composición $BaFeO_{2.93}$ de simetría hexagonal tipo 12-H y, aunque intuitivamente, esta imagen podría ajustarse al modelo estructural propuesto por M. Zanne, es decir, dos capas AO_3 empaquetadas cúbicamente entre pares de capas con empaquetamiento hexagonal, es necesario una mayor resolución y el cálculo coreespondiente para poder llegar a una conclusión de este tipo.

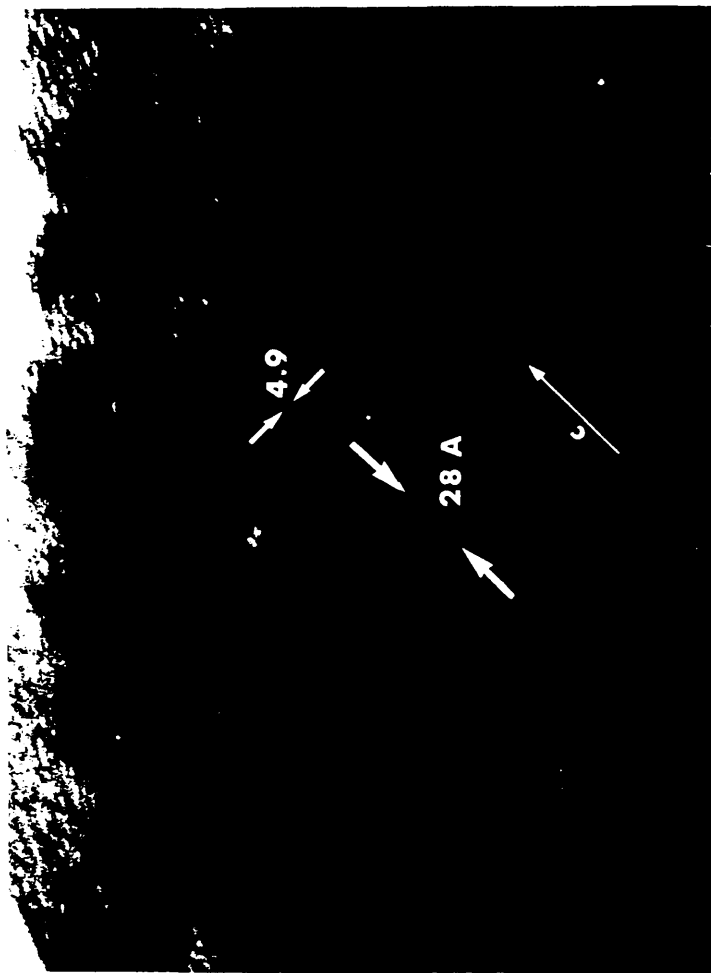


Figura IV.43. Micrografía correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.93}$. Eje de zona $[100]_h$.

IV.4.2.2. Aplicación del METODO DE RIETVELD a los datos obtenidos por DIFRACCION DE RAYOS X para el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.93}$

En primer lugar, realizamos el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.93}$ con simetría romboédrica tipo 12-H, en el grupo de espacio $R\bar{3}m$. Las posiciones atómicas dadas por M. Zanne (37), recogidas en la tabla IV-VIII, fueron utilizadas como parámetros estructurales iniciales en nuestro afinamiento.

La figura IV.44, muestra el difractograma experimental (e) y calculado (línea continua) con el modelo propuesto. Las barras señalan la posición de las reflexiones de Bragg, y la curva inferior representa la diferencia entre $Y_{i(\text{obs.})}$ y $Y_{i(\text{calc.})}$.

En la tabla IV-IX se recogen los resultados del afinamiento así como los valores de los índices de acuerdo obtenidos con este modelo.

TABLA IV-VIII. Coordenadas fraccionadas iniciales propuestas por Zanne *et al* (37) en el grupo de espacio $R\bar{3}m$.

ATOMO	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	-1/6
Ba3	0	0	5/12
Fe1	0	0	1/8
Fe2	0	0	5/24
Fe3	0	0	7/24
O1	1/2	0	0
O2	1/6	-1/6	1/6
O3	-1/6	1/6	1/4

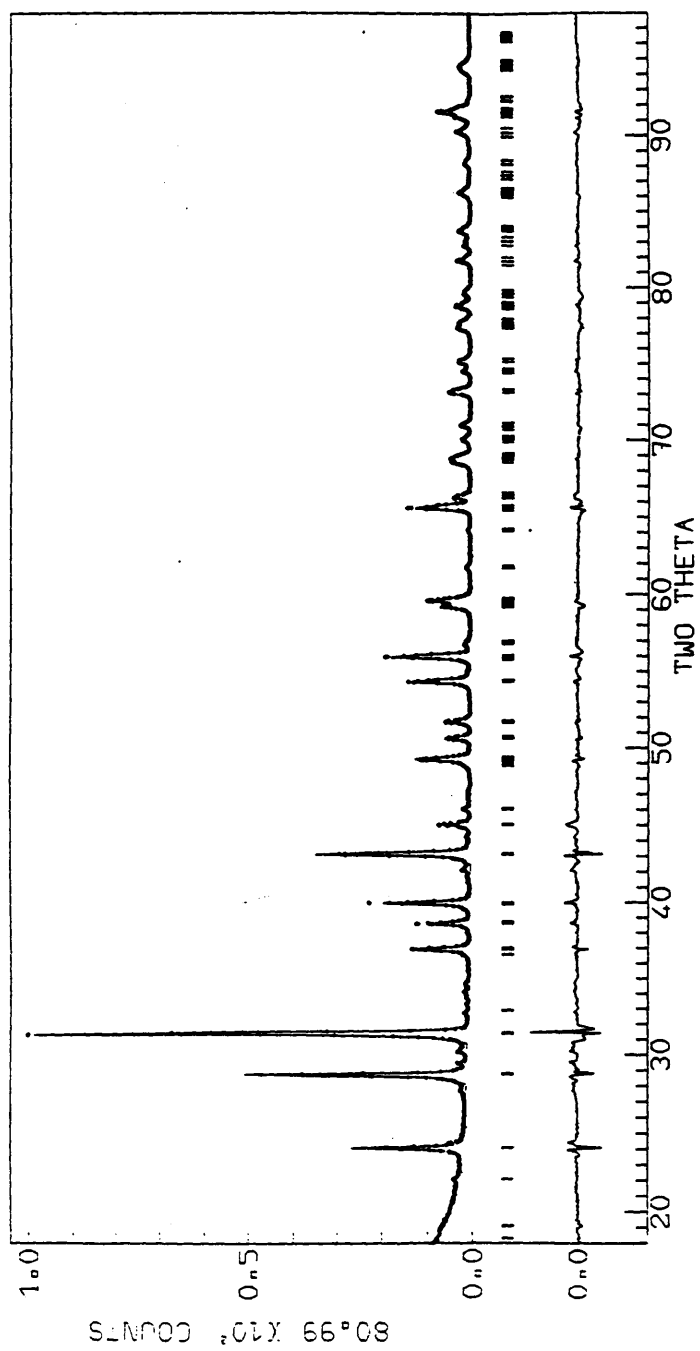


Figura IV.44. Diagrama de difracción de Rayos X observado (.) y calculado (-) para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio $R\bar{3}m$.

TABLA IV-XI. Resultados obtenidos en el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio $R\bar{3}m$.

ATOMO	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	-0.1714(4)
Ba3	0	0	0.4237(2)
Fe1	0	0	0.1080(8)
Fe2	0	0	0.206(1)
Fe3	0	0	0.294(1)
O1	0.5	0	0
O2	0.196(4)	-0.196(4)	0.159(1)
O3	-0.142(2)	0.142(2)	0.245(1)

- Parámetros de celda : $a = 5.6913(3) \text{ \AA}$; $c = 27.974(2) \text{ \AA}$.

- Factor de escala : $0.936 \cdot 10^{-5} (10^{-7})$

- $u = 0.24(2)$

- $v = -0.139(2)$

- $w = 0.036(2)$

- $2\theta_o = 0.046(1)^\circ$

- $R_p = 14.33$

- $Rw_p = 19.81$

- $R_B = 10.4$

- $R_F = 8.26$

Los valores obtenidos de los índices de acuerdo R_{wp} y R_B , entran dentro de los límites de los valores considerados correctos en este tipo de afinamiento. Sin embargo, el cálculo de las distancias entre átomos muestra que la del Fe2-Ba2, de coordenadas atómicas (0 0 0.171) y (0 0 0.206) respectivamente, es de 0.973 Å, extremadamente pequeña si tenemos en cuenta que el valor del radio iónico del bario es de 1.61 Å (34); en este tipo de compuestos la distancia entre estos átomos d_{A-Fe} es del orden de 3.3 Å (34).

Estos resultados nos condujeron a buscar otro grupo de espacio que pudiera describir este compuesto y que presentara las extinciones sistemáticas observadas en el mismo. Este afinamiento ha sido realizado en el grupo espacial no centrosimétrico, y de menor simetría que el anterior, $R3m$. En este caso, el número de átomos en la unidad de celda asimétrica es mayor que en el caso anterior (15) y, consecuentemente, aumenta el número de parámetros a afinar. En la tabla IV-X, recogemos los valores iniciales de las coordenadas atómicas en este afinamiento :

TABLA IV-X Posiciones atómicas utilizadas en el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio R3m.

ATOMO	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	0.8343
Ba3	0	0	0.4252
Ba4	0	0	0.5804
Fe1	0	0	0.1176
Fe2	0	0	0.2058
Fe3	0	0	0.3062
Fe4	0	0	0.7135
O1	0.166	-0.166	0.3411
O2	0.166	-0.166	0.1774
O3	-0.166	0.166	0.0944
O4	-0.166	0.166	0.2642

Con estas coordenadas iniciales, realizamos un primer ajuste de la estructura aplicando el método de Rietveld a los datos de difracción de rayos X sin considerar ninguna restricción. Los valores de los parámetros afinados se recogen en la tabla IV-XI. El espectro de difracción de rayos X experimental y calculado con el modelo propuesto se representa en la figura IV.45.

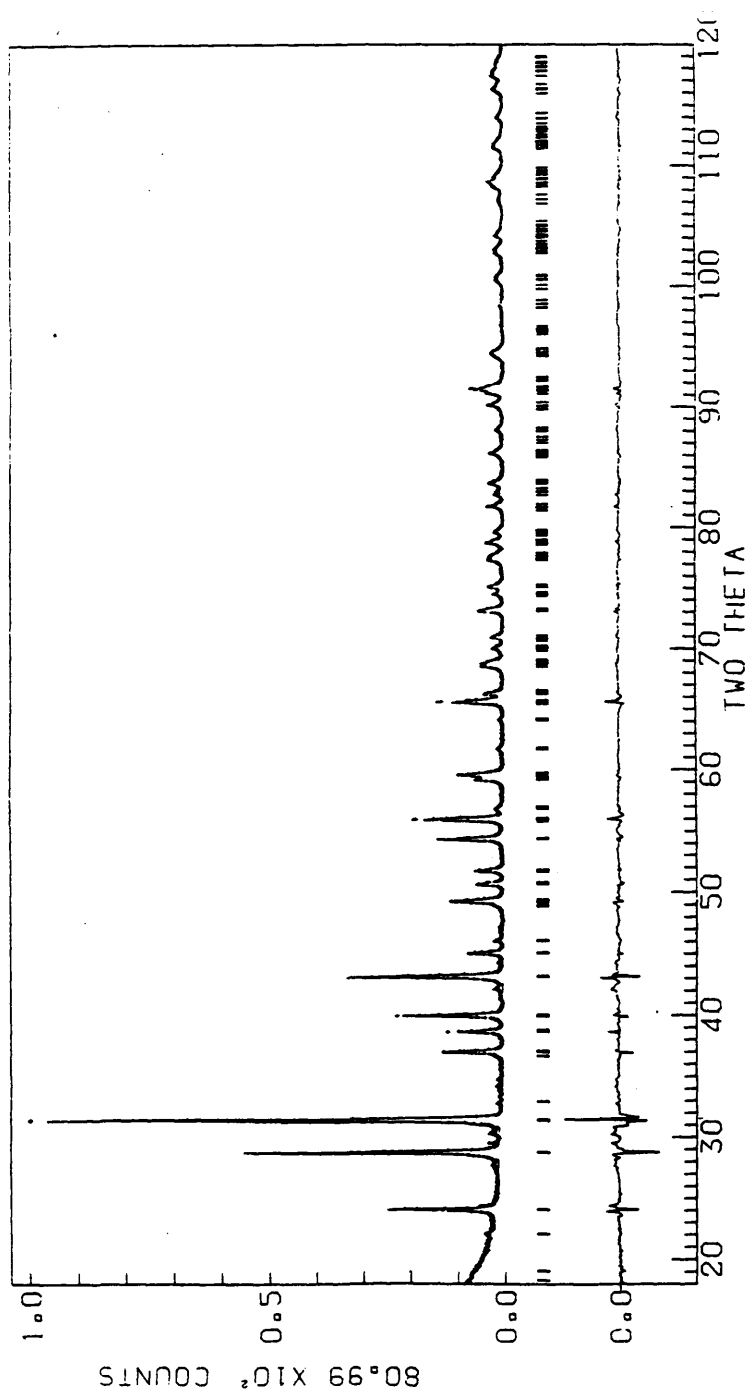


Figura IV.45. Diagrama de difracción de Rayos X observado (+) y calculado (-) para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio R3m.

TABLA IV.XI. Resultados obtenidos en el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio R3m.

ATOMO	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	0.8353(5)
Ba3	0	0	0.4280(3)
Ba4	0	0	0.5815(5)
Fe1	0	0	0.117(1)
Fe2	0	0	0.204(1)
Fe3	0	0	0.305(1)
Fe4	0	0	0.713(1)
O1	0.152(8)	-0.152(8)	0.342(1)
O2	0.171(5)	-0.171(5)	0.171(2)
O3	-0.203(5)	0.203(5)	0.094(1)
O4	-0.148(5)	0.148(5)	0.255(2)

- Parámetros de celda $a = 5.6915(5) \text{ \AA}$; $c = 27.981(1) \text{ \AA}$

- Factor de escala : $0.334(3) \cdot 10^{-4}$

- Factor de temperatura : $0.417(3)$

- $u = 0.213(1)$; $v = -0.121(1)$; $w = 0.033(3)$

- $2\theta_0 = 0.052(2)^\circ$

- Índices de acuerdo : $R_p = 13.90$; $R_{wp} = 18.07$

$R_B = 8.59$; $R_F = 8.59$

Este afinamiento nos conduce a una estructura poco regular que se presenta en la figura IV.46 en la que algunos de los octaedros de los átomos de hierro estarían fuertemente distorsionados con respecto a otros. Un segundo afinamiento, fue realizado imponiendo ciertas restricciones en los parámetros de posición de tal forma que se eliminara la distorsión de los octaedros producida cuando todos estos se liberan. Estas ligaduras vienen reflejadas en la tabla IV-XII en la que también recogemos los resultados del afinamiento. Los índices de acuerdo son, en este caso, algo inferiores a los anteriores. El espectro de difracción de rayos X experimental y calculado a partir de este modelo, se representa en la figura IV.47.

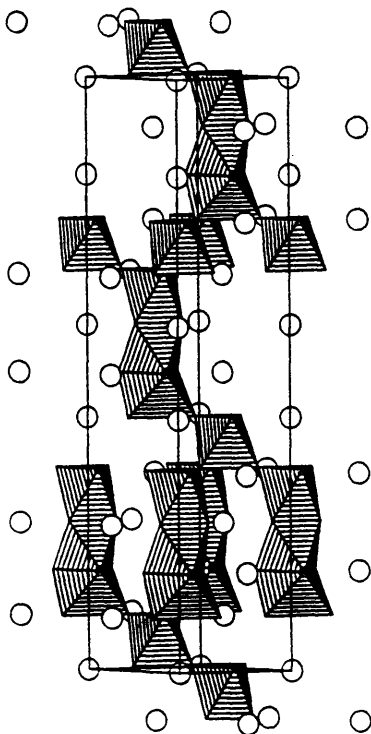


FIGURA IV.46 Modelo estructural del material $\text{BaFeO}_{2.93}$
(grupo de espacio $R3m$)

TABLA IV.XII. Resultados obtenidos en el afinamiento de la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio R3m.

ATOMO	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	0.8396(8)
Ba3	0	0	0.4259(3)
Ba4	0	0	0.5854(8)
Fe1	0	0	0.123(1)
Fe2	0	0	0.207(1)
Fe3	0	0	0.310(1)
Fe4	0	0	0.710(1)
O1	0.178(2)	-0.178(2)	0.337(4)
O2	0.178(2)	-0.178(2)	0.176(1)
O3	-0.178(2)	0.178(2)	0.090(1)
O4	-0.178(1)	0.178(1)	0.263(1)

Restricciones : $x(O1) = x(O2) = x(O3) = x(O4)$

- Parámetros de celda $a = 5.6915(4) \text{ \AA}$; $c = 27.983(1) \text{ \AA}$

- Factor de escala : $0.323(3) \cdot 10^{-4}$

- Factor de temperatura : $0.417(3)$

- $u = 0.099(1)$; $v = -0.052(1)$; $w = 0.021(2)$

- $2\theta_0 = 0.054(1)^\circ$

- Indices de acuerdo : $R_p = 12.90$; $R_{wp} = 17.87$

$R_B = 7.15$; $R_F = 5.32$

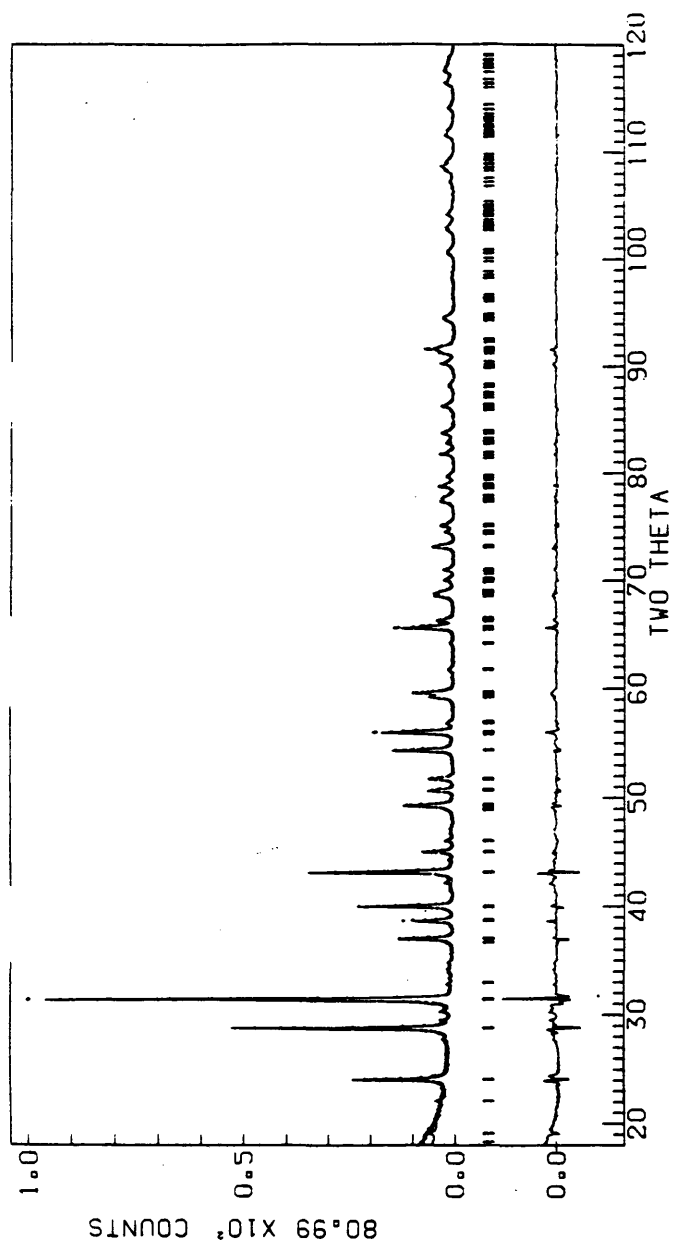


Figura IV.47. Diagrama de difracción de Rayos X observado (+) y calculado (-) para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio $R3m$, considerando las restricciones que se indican en la tabla IV-XII.

La estructura, representada en la figura IV.48, es mucho mas simétrica que en el caso anterior y todos los octaedros son iguales entre si. En la figura IV.49 se representa el entorno de los átomos de hierro.

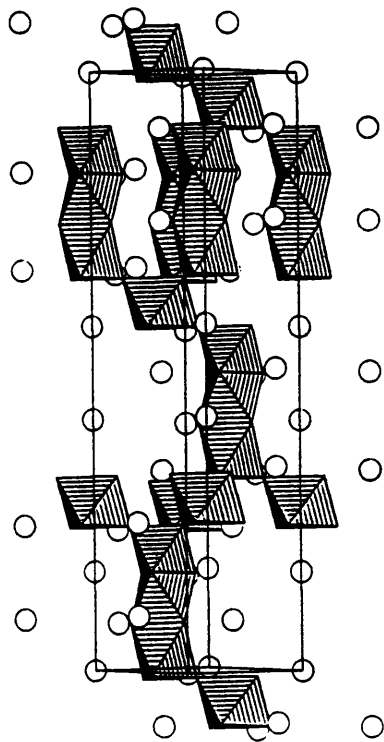


FIGURA IV.48. Modelo estructural correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.93}$ en el grupo de espacio $R3m$ considerando las restricciones indicadas en la tabla IV-XII.

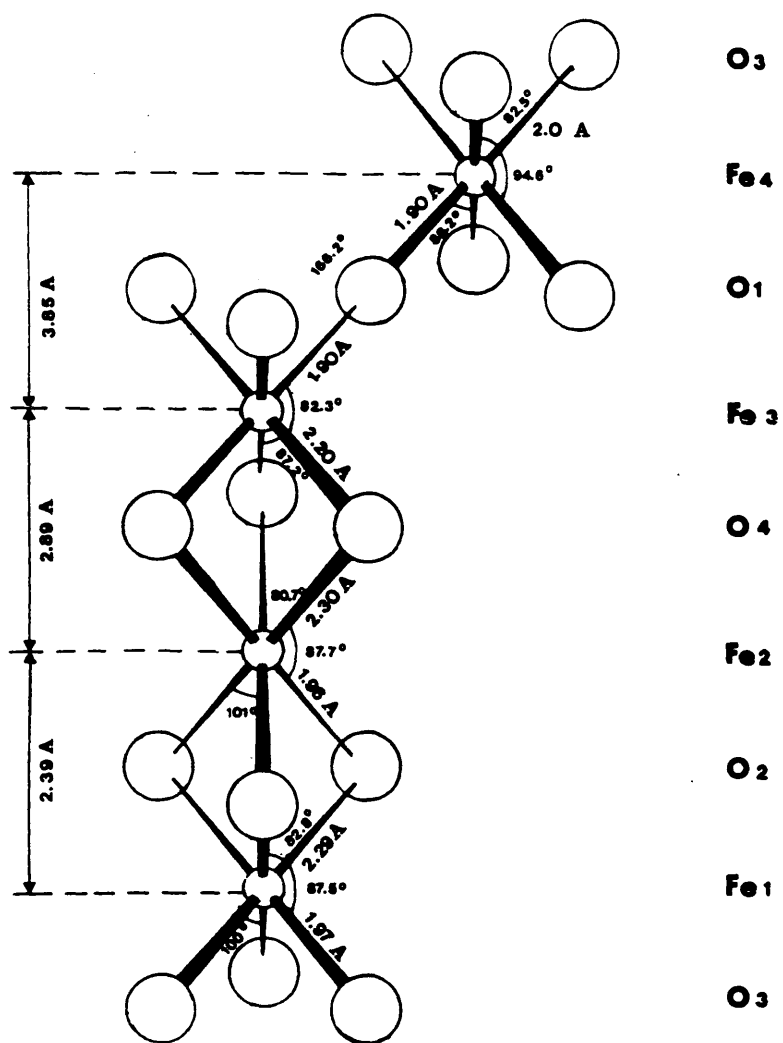


Figura IV.49. Representación gráfica del entorno de los átomos de Fe para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$ (grupo de espacio $R3m$).

Estos resultados indican que existen ciertas diferencias en los poliedros de coordinación del hierro. El Fe4 se encuentra centrado en un octaedro de oxígenos (O1 y O3) que comparte los vértices con otros 6 octaedros. Las 6 distancias Fe-O son del mismo orden de las observadas en otros compuestos de este tipo (42). Por el contrario, los Fe 1, 2 y 3 están desplazados del centro de poliedro, con tres distancias cortas Fe1-O3, Fe2-O2 y Fe3-O1 y tres mas largas Fe1-O2, Fe1-O4 y Fe3-O4 que dan lugar a una distancia Fe1-Fe1 en octaedros que comparten las caras, mas corta que otra Fe2-Fe3.

Es importante señalar que, a pesar de obtener unos resultados aceptables en cuanto a los índices de acuerdo encontrados, la información estructural no es suficientemente precisa. El pequeño factor de difusión del oxígeno con respecto al del bario o el hierro, dificulta su afinamiento lo que repercute en la exactitud de los resultados y se refleja en un error elevado en las coordenadas y distancias interatómicas.

Mediante este método, podemos, sin embargo, confirmar la secuencia de capas propuesto por M. Zanne (37) y describir la simetría de este material en el grupo no centrosimétrico R3m.

IV.4.2.3. PROPIEDADES MAGNETICAS

La medida de la susceptibilidad magnética del material $\text{BaFeO}_{2.93}$, tanto en el magnetómetro como en la balanza magnética, se ha realizado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 4 y 600 K.

En la figura IV.50 representamos la variación de la inversa de la susceptibilidad molar, χ_M^{-1} , con la temperatura.

A bajas temperaturas (figura IV.50.b) existe una débil componente ferromagnética ($\sim 4 \cdot 10^{-3} \mu_B$) que desaparece a 280 K. En este punto, se observa además un máximo de la susceptibilidad magnética, lo que nos sugiere que se trata de la temperatura de orden de este material. Esto confirma resultados anteriores obtenidos por M. Zanne (12) y T. Takeda (43), que encontraban temperaturas de orden de 250 y 270 K, respectivamente.

Por encima de esta temperatura, el material presenta un comportamiento paramagnético de Curie-Weiss con una constante molar de Curie, C_M , de 0.75 uem(CGS). La temperatura paramagnética de Curie, θ_M , es grande y positiva (~ 270 K), característica de fuertes interacciones ferromagnéticas.

El valor tan pequeño de la constante de Curie, sólo puede explicarse por la presencia de Fe^{3+} y Fe^{4+} de bajo espín ($C_{\text{Mteor.}} = 0.88$ uem (CGS)). Esta hipótesis sería, sin embargo, contradictoria con el valor tan elevado encontrado para la temperatura de orden.

Efectivamente, el valor de la temperatura de orden y de la susceptibilidad ($\chi_M' \sim 1500$ uem), permitiría suponer la

participación de un elevado número de electrones a las interacciones magnéticas lo que parece indicar que al menos parte de los iones se encuentren en alto espín.

Estudios complementarios por difracción de neutrones, son totalmente necesarios para explicar el comportamiento magnético de esta fase.

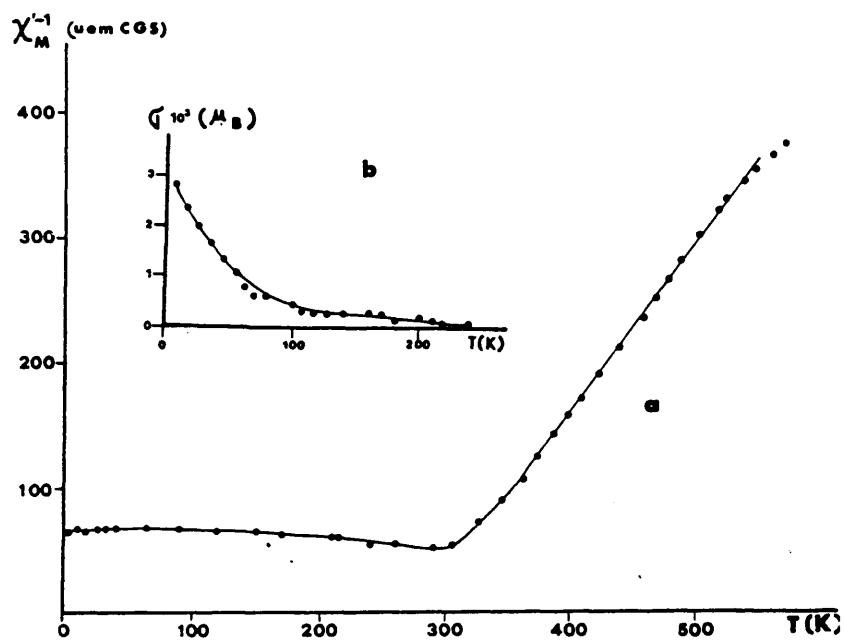


Figura V.50. a. Variación térmica de la inversa de la susceptibilidad molar para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$.
 b. Variación térmica del momento magnético para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$.

IV.4.3. $\text{BaFeO}_{2.65-2.80}$: Simetría hexagonal tipo 6H

IV.4.3.1. DIFRACCION DE ELECTRONES Y MICROSCOPIA ELECTRONICA

De la misma forma que en las fases con simetría hexagonal tipo 12H, estudiaremos inicialmente la relación entre la celda cúbica perovskita y la hexagonal 6H.

En las figuras IV.51 y IV.52 aparecen los diagramas de difracción de electrones de la muestra de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.70}$ a lo largo de las direcciones $[01\bar{1}]_c // [100]_h$ y $[1\bar{1}\bar{1}]_c // [001]_h$.

Podemos observar una multiplicidad de orden seis a lo largo de la dirección $(1\bar{1}\bar{1})_c$ y otras dos de orden tres en las direcciones $(211)_c$ y $(12\bar{1})_c$. De este modo, la celda recíproca que, en función de la pseudocelda cúbica, podemos obtener para la fase de simetría hexagonal tipo 6H, es la siguiente:

$$\begin{aligned} a_h^* &= 1/3 [211]_c^* \\ b_h^* &= 1/3 [12\bar{1}]_c^* \\ c_h^* &= 1/6 [1\bar{1}\bar{1}]_c^* \end{aligned}$$

Podemos, pues, expresar matricialmente la relación entre ambas celdas, de la forma siguiente :

$$[a^*]_h = \begin{bmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 & \bar{1}/3 \\ 1/6 & \bar{1}/6 & \bar{1}/6 \end{bmatrix} \times [a^*]_c$$

M

Teniendo en cuenta que si $[a^*]_h = M [a^*]_c$
 $[a]_h = (M^*)^{-1} [a]_c$, la relación entre ambas celdas directas vendrá

dada por :

$$[a]_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 2 & \bar{2} & \bar{2} \end{bmatrix} \times [a]_c$$

De donde podemos obtener :

$$\begin{aligned} \bar{a}_h &= \bar{a}_c + 0 + \bar{c}_c ; & a_h &\approx \sqrt{2} a_c \\ \bar{b}_h &= 0 + \bar{b}_c - \bar{c}_c ; & b_h &\approx \sqrt{2} a_c \\ \bar{c}_h &= 2\bar{a}_c - 2\bar{b}_c - 2\bar{c}_c ; & c_h &\approx 2\sqrt{3} a_c \end{aligned}$$

La relación entre ambas celdas, recíproca y directa hexagonal con la perovskita cúbica, se representa en la figura IV.53.a y b.

En la figura IV.54 representamos la celda tipo 6H-hexagonal a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{1}]_c$. Podemos observar que a lo largo del eje c_h se suceden pares de octaedros girados unos con respecto a otros 180° y separados entre si por una capa cúbica. Esto explica la superestructura de orden 6 encontrada en esta dirección.

Por otro lado, y como representamos en la figura IV.55 la dirección g_{211c} corresponde a la distancia entre los planos hexagonales $(100)_h$, de la misma forma, la $g_{12\bar{1}c}$ sería la correspondiente a los planos $(010)_h$. En la figura IV.56, representamos la celda tipo 6H a lo largo de la dirección $[001]_h$ pudiendose observar una sucesion de tres octaedros diferentes a lo largo de la dirección g_{211c} lo que explica la superestructura de orden 3 a lo largo de esta dirección.

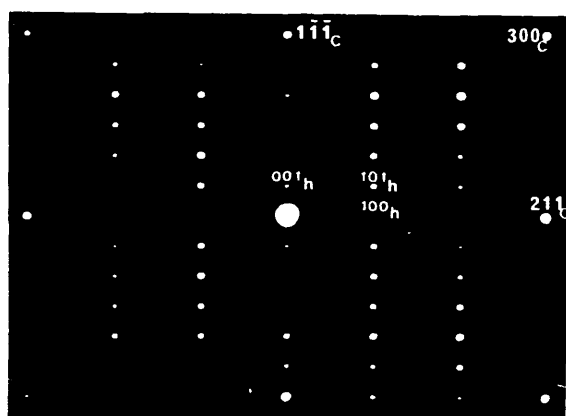


Figura IV.51. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.70}$. Eje de zona $[010]_h$.

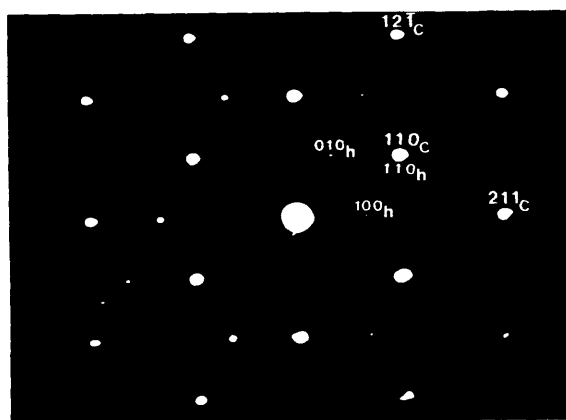


Figura IV.52. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.70}$. Eje de zona $[001]_h$.

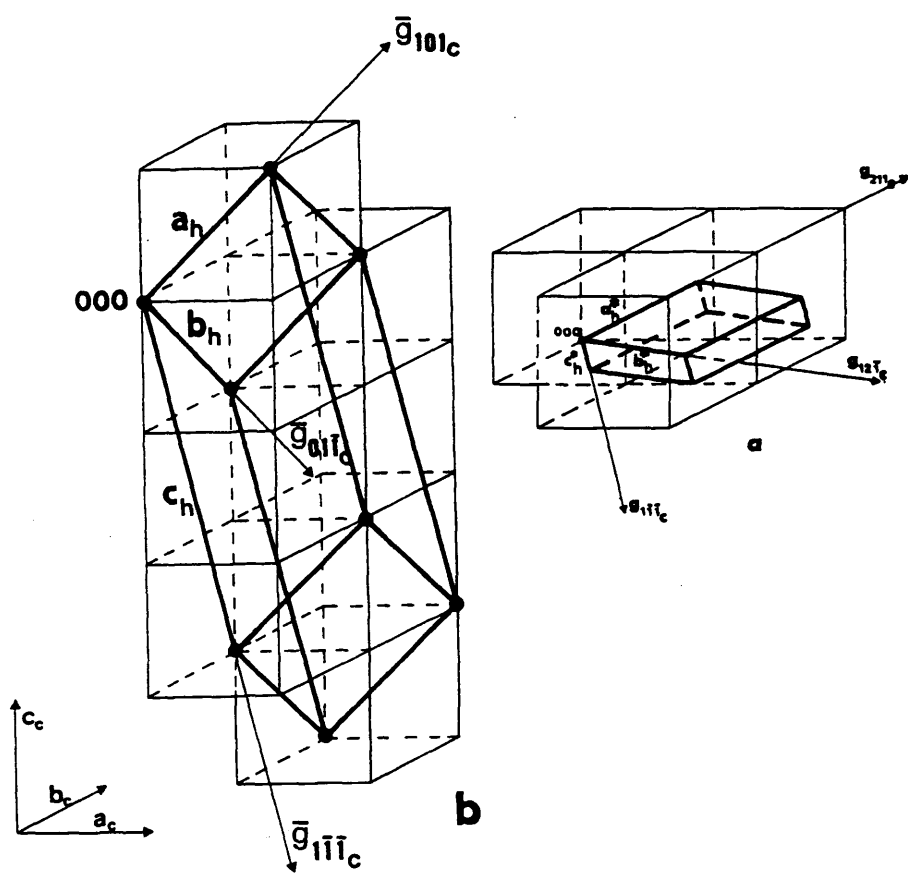


Figura IV.53. a. Representación esquemática de la relación entre la celda recíproca hexagonal 6H y la pseudocúbica.
b. Relación entre ambas celdas reales.

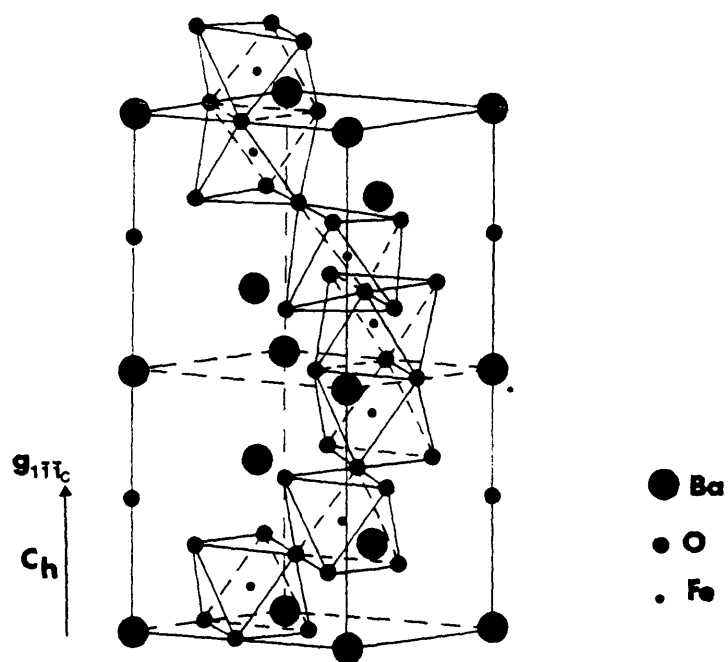


Figura IV.54. Modelo estructural tipo 6H.

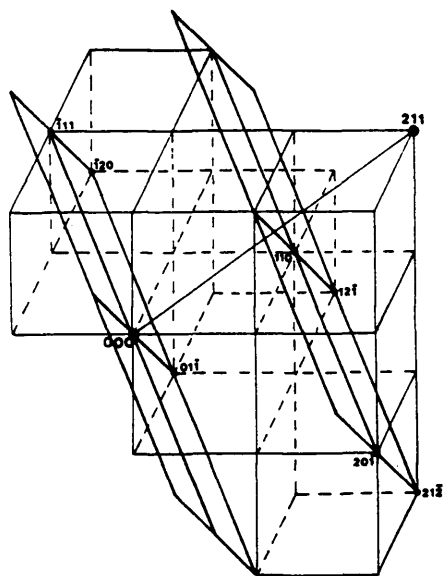


Figura IV.55. Representación gráfica de la equivalencia entre las distancias $(100)_h$ y $(211)_c$: $d_{100h} = 1/2 d_{211c}$.

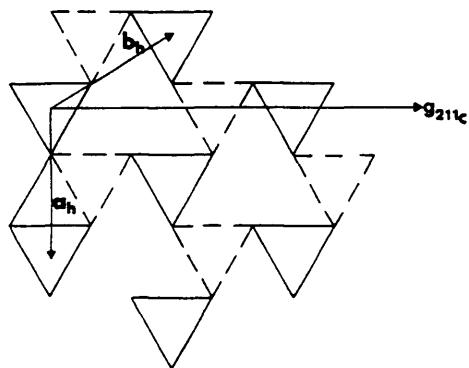
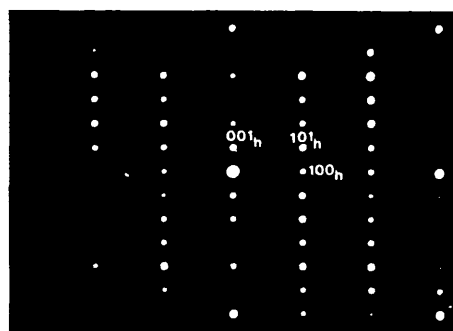


Figura IV.56. Representación esquemática del plano (ab) del tipo estructural 6H.

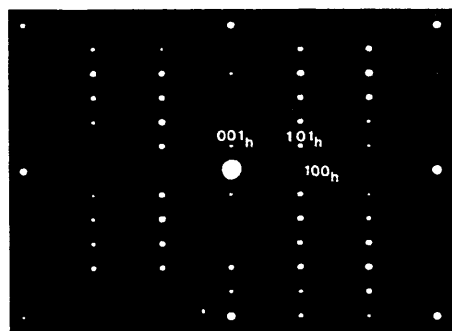
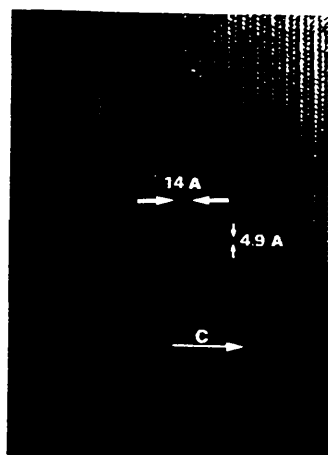
Como hemos indicado anteriormente, los resultados de difracción de rayos X indican que estos materiales presentan una simetría 6H-hexagonal sin observarse, en todo el rango de composición, ninguna diferencia con los diagramas de difracción de rayos X del material estequiométrico BaTiO_3 . De igual modo un estudio comparativo de estos materiales y el titanato de bario, ha sido realizado por microscopía electrónica. En la figura IV.57 a y b se muestran los diagramas de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[010]_h$ y las imágenes correspondientes de los materiales $\text{BaFeO}_{2.75}$ y BaTiO_3 respectivamente, pudiendo observarse que no existe ninguna diferencia entre ambos. Teniendo en cuenta que el material BaTiO_3 es estequiométrico y el $\text{BaFeO}_{2.75}$ presenta un 9% de vacantes, podemos plantear dos hipótesis :

1. El orden de la vacantes no modifica la celda unidad hexagonal 6H .

2. Las vacantes están al azar o bien ordenadas a corta distancia de forma que este orden no puede ser observado por microscopía electrónica.



a



b

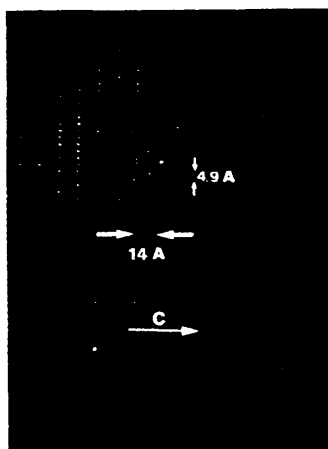


Figura IV.57. Diagramas de difracción de electrones y micrografías correspondientes; eje de zona $[010]_h$ para los materiales: a. $\text{BaFeO}_{2.70}$; b. BaTiO_3 .

En las figuras IV.58 y IV.59 representamos las imágenes correspondientes a los materiales $\text{BaFeO}_{2.70}$ y $\text{BaFeO}_{2.75}$ a lo largo del eje de zona $[010]_h$. Si bien los diagramas de difracción de electrones son idénticos y similares al obtenido para la fase BaTiO_3 , las imágenes son diferentes. Efectivamente, aunque el material $\text{BaFeO}_{2.75}$ está aparentemente ordenado, la fase $\text{BaFeO}_{2.70}$ presenta faltas de apilamiento a lo largo de todo el cristal, apareciendo planos separados entre sí por $\sim 4 \text{ \AA}$ y formando un ángulo de $\sim 55^\circ$ con los planos $[001]_h$ que corresponden a una subestructura cúbica. Ya que ambas muestras han sido preparadas con tiempos de recocido idénticos, esta diferencia encontrada no parece asociada al mayor o menor orden del material, sino a la diferente composición del mismo. Esto parece indicar, como ya se observaba en los datos de difracción de rayos X, que al disminuir la cantidad de Fe^{4+} , el empaquetamiento tiende a ser cúbico. Suponiendo que la composición de la fase ordenada es próxima a $\text{BaFeO}_{2.75}$, en estos dominios la composición debe ser menor obteniéndose una composición media $\text{BaFeO}_{2.70}$.

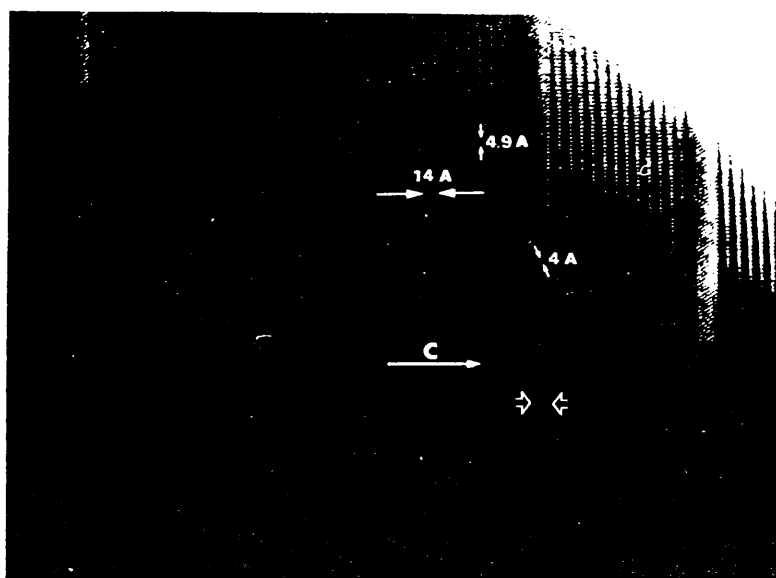


Figura IV.58. Micrografía correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.70}$.
Eje de zona $[010]_h$.

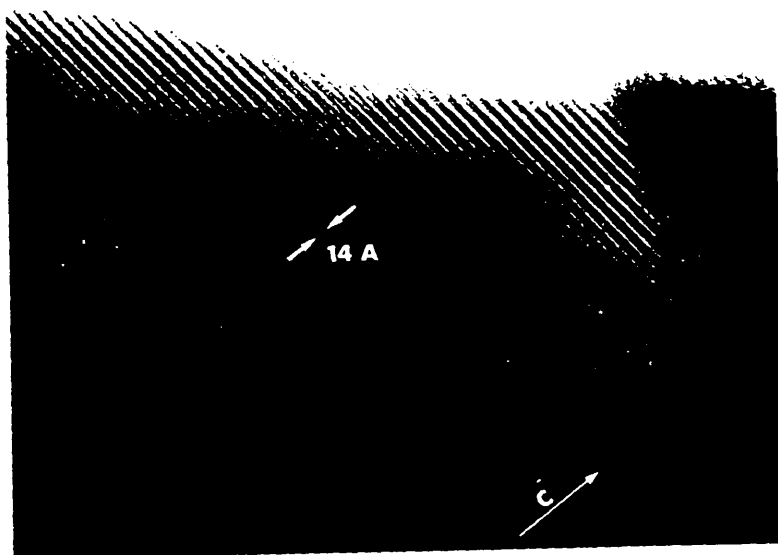


Figura IV.59. Micrografía correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.75}$.
Eje de zona $[010]_h$.

IV.4.3.2. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Preparación de los materiales

Las muestras BaFeO_{3-y} han sido preparadas por reacción en estado sólido de una mezcla estequiométrica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ y BaO_2 .

En la tabla IV-XIII se recogen las temperaturas de reacción así como la composición de los materiales obtenida por análisis químico.

T (°C)	t (h)	Composicion
900*	48	$\text{BaFeO}_{2.72}$
700	48	
900	48	$\text{BaFeO}_{2.64}$
800	48	

* Se subió la temperatura muy lentamente hasta 900 °C con objeto de evitar la formación de impurezas en estos materiales.

Resultados obtenidos

En la figura IV.60 representamos el espectro Mössbauer obtenido para la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.72}$ a la temperatura ambiente, 293 K (a), y a la del helio líquido, 4.2 K (b).

A 293 K, el espectro es el característico de un compuesto paramagnético formado por una banda ancha no simétrica lo que indica la presencia de distintos tipos de hierro. A baja temperatura, se obtiene el espectro característico de un material magnéticamente ordenado y compuesto de dos sextetes.

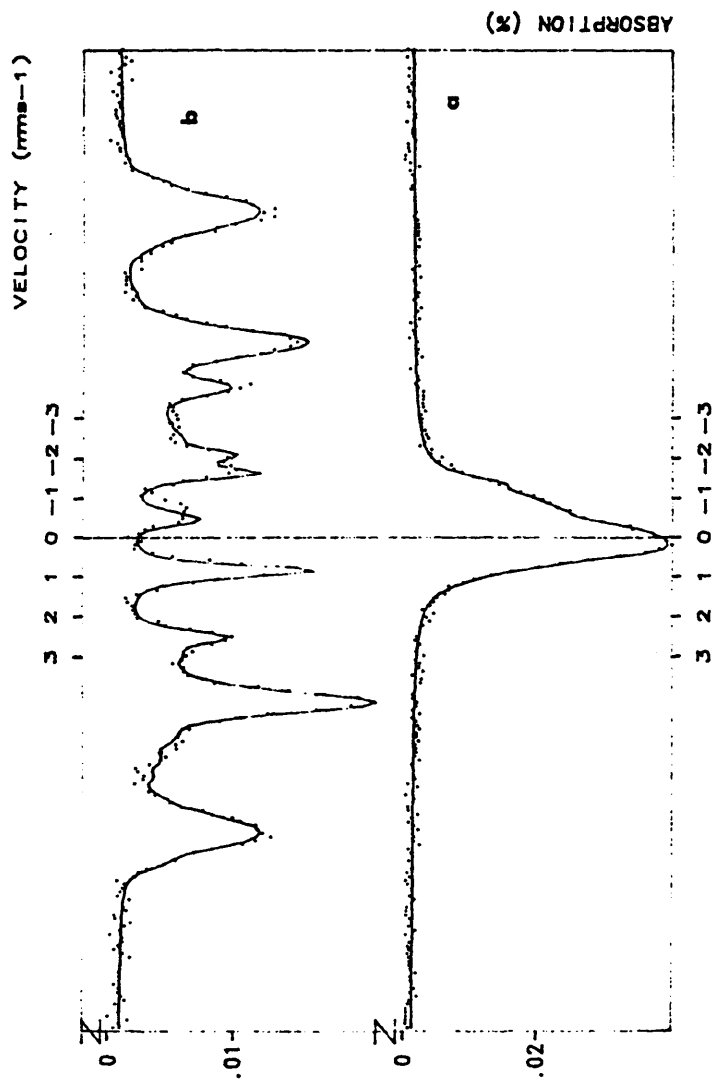


Figura IV.80. Espectros Mössbauer correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.73}$
a. A 293 K; b. 4.2 K

El afinamiento del espectro ha sido realizado considerando dos posiciones para el Fe (sitio 1 y sitio 2). Para la obtención de un buen ajuste, se ha introducido una distribución de campo hiperfino a baja temperatura o, a temperatura ambiente, un desdoblamiento cuadrupolar (). El ajuste ha sido realizado considerando un desplazamiento isomérico (δ) fijo para cada uno de los sitios encontrados. De igual modo, se ha considerado un factor de retroceso (f) igual a 1, con lo que el área de los picos es proporcional a la cantidad de hierro en cada sitio diferente.

El mejor afinamiento ha sido obtenido con los siguientes parámetros :

T = 293 K

sitio	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H(tesla)	%
1	0.40	0.21	---	26
		0.54	---	23
		0.21	---	35
2	-0.06	0.56	---	16

T = 4.2 K

sitio	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H(Tesla)	%
1	0.47	---	48.6	43
	0.50	---	49.3	16
2	-0.15	---	28.1	41

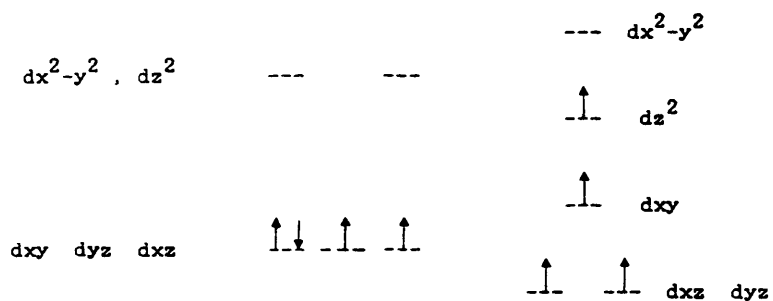
Interpretación de los resultados

SITIO 1 A temperatura ambiente, el valor obtenido del desplazamiento isomérico, 0.40 mm s^{-1} , es característico del Fe^{3+} en coordinación octaédrica. Efectivamente F. Menil (44) asigna a este ión en estado de coordinación VI, valores de δ comprendidos entre 0.31 y 0.50 mm s^{-1} . De igual modo J.C. Grenier *et al* (17,45) en el estudio de óxidos de calcio y lantano, de fórmula general $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$, obtienen valores de δ entre 0.40 y 0.35 mm s^{-1} y de campo hiperfino del orden de 55 T para el Fe^{3+} en coordinación octaédrica. Por otro lado, y teniendo en cuenta la existencia de dos distribuciones de desplazamiento cuadrupolar(o de campo hiperfino a baja temperatura), parece indicar la existencia de dos entornos diferentes alrededor de los iones Fe^{3+} . Por otro lado, la variación del desplazamiento isomérico con la temperatura ($\delta(T) \approx +0.11 \text{ mm/s}$) corresponde a una temperatura de Debye relativamente importante ($\sim 500 \text{ K}$) característica de enlaces covalentes fuertes en esta fase.

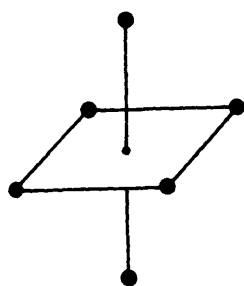
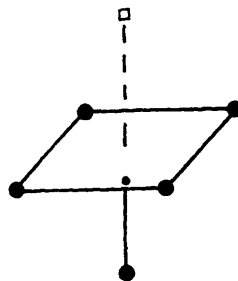
SITIO 2 El valor del desplazamiento químico obtenido a 293 K , próximo a 0 mm/s , induce a pensar que el hierro está en estado de oxidación $+4$ (44). Sin embargo, el valor del desplazamiento obtenido a 4.2 K (0.15 mm/s) es mucho menor que el encontrado para el Fe^{4+} en la ferrita de estroncio, SrFeO_3 (46), considerado como Fe^{4+} de bajo espín en el que los electrones están deslocalizados. Por otro lado, es mas elevado que el del Fe^{5+} en la fase $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ ($\delta \sim -0.35 \text{ mm s}^{-1}$) (47). El valor del desplazamiento isomérico obtenido en el material $\text{BaFeO}_{2.72}$ para

este sitio es muy próximo, si bien ligeramente inferior, al obtenido por G. Demazeau *et al* (48) en $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^{4+}\text{O}_4$ ($\delta = -0.10 \text{ mm s}^{-1}$), recientemente estudiado, en el que se ha demostrado que el Fe^{4+} está en alto espín y en coordinación octaédrica. El valor del campo hiperfino (28.1 T) es también del mismo orden. Esto nos lleva a pensar que en esta fase, el sitio 2 corresponde a Fe^{4+} de alto espín.

En simetría O_h , el examen de los diagramas de Tanabe-Sugano, muestran que un ión d^4 se estabiliza en configuración de alto espín si la relación D_q/B es menor que 2.7 y en una de bajo espín si esta relación es mayor que 2.7. A partir de estos diagramas y mediante algunas hipótesis, G. Demazeau *et al* (48), han establecido nuevos diagramas para simetrías mas bajas y han mostrado, por ejemplo, que la configuración del Fe^{4+} en alto espín podría estabilizarse en un entorno de oxígenos relativamente distorsionado en relación al sitio octaédrico, dando lugar a un diagrama del tipo :



originando una distorsión de simetría C_{4v} . Esta distorsión puede ser fácilmente obtenida por la presencia de una vacante de oxígeno en el entorno inmediato del hierro:

 **O_h**  **C_{4v}**

Por otro lado, el valor del desplazamiento químico, ligeramente inferior al encontrado por Demazeau *et al* (48) confirmaría una disminución de la coordinación (sitio [5]).

Conclusión

La interpretación del espectro Mössbauer, obtenido a baja temperatura, conduce a dos tipos de hierro de distinto grado de oxidación:

- Fe^{3+} : 59% alto espín
- Fe^{4+} : 41% alto espín en coordinación [5]

La composición obtenida de este modo ($\text{BaFe}_{0.59}^{3+}\text{Fe}_{0.41}^{4+}\text{O}_{2.705}$) está en buen acuerdo con los datos del análisis químico $\text{BaFeO}_{2.72}$.

Por otro lado, la composición global en oxígeno y la existencia de dos tipos de hierro, conducen necesariamente a la distribución catiónica siguiente:

- 41% Fe^{4+} en sitio [5] [$\text{Fe}^{4+}\text{O}_{2.5}$]
- 43% Fe^{3+} en sitio [6] [Fe^{3+}O_3]
- 16% Fe^{3+} en sitio [5] [$\text{Fe}^{3+}\text{O}_{2.5}$]

dando una composición media $\text{BaFeO}_{2.715}$.

Esto nos permite concluir que en estas fases la no estequiometría está unida a la formación de sitios [5] contrariamente a lo observado en fases del tipo $(\text{LaCa})\text{FeO}_{3-y}$ o $(\text{LaSr})\text{FeO}_{3-y}$ en las que la formación de vacantes da lugar a entornos tetraédricos (23,18).

Al aumentar la temperatura el desplazamiento químico debería aumentar (44). Por el contrario, en el Fe^{4+} , éste aumenta de tal forma que el valor observado a temperatura

ambiente es intermedio entre el valor del Fe^{3+} ($\delta \approx 0.36-0.40 \text{ mms}^{-1}$) y el obtenido para el Fe^{4+} de alto espín ($\delta \approx -0.25 \text{ mm s}^{-1}$). Esto parece indicar que a temperatura ambiente el Fe^{3+} tendrá los electrones localizados y tendremos una fracción de hierro de valencia mixta en el que los electrones estarán deslocalizados. Teniendo en cuenta la composición química, el grado de oxidación media es 3.82, es decir $\text{BaFe}_{0.49}^{3+}\text{Fe}_{0.51}^{3.82}\text{O}_{2.71}$. El comportamiento de esta fase es bastante diferente de las fases del tipo $(\text{LaCa})\text{FeO}_{3-y}$ o $(\text{LaSr})\text{FeO}_{3-y}$.

En la figura IV.61 se representa el espectro Mössbauer, obtenido a 293 K, para la fase de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.63}$, mostrando claramente la existencia de dos fases; pueden observarse simultáneamente, los espectros de resonancia Mössbauer correspondientes a una fase magnéticamente ordenada a temperatura ambiente (probablemente $\text{BaFeO}_{2.50}$), y otra correspondiente a una fase paramagnética de tipo hexagonal 6H.

Este resultado confirma, como ya se preveía a partir de los datos de difracción de rayos X, que el límite inferior de las fases de simetría hexagonal tipo 6H, es próximo a $\text{BaFeO}_{2.65}$ (~30% Fe^{4+}).

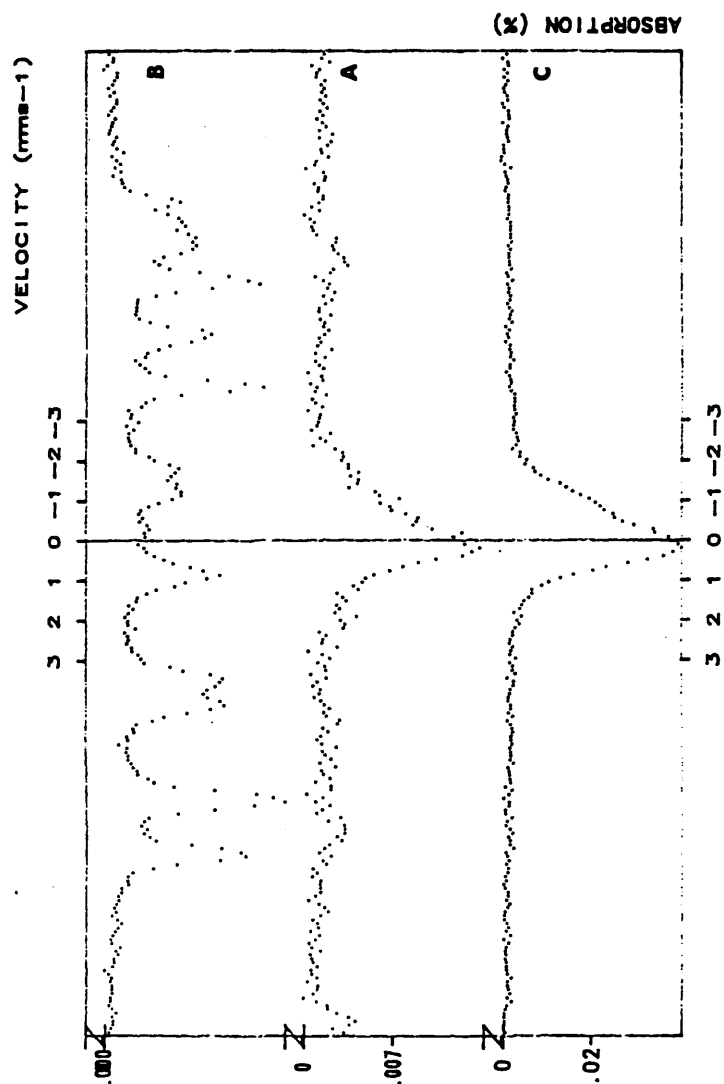


Figura IV.61. Espectro Mössbauer, a 293 K, obtenido para el material BaFeO_{2.63} (A) relacionado con los espectros : BaFeO_{2.50} (B) y BaFeO_{2.73} (C).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De los resultados obtenidos hasta ahora, podemos concluir:

- a. De acuerdo con los datos de Microscopía electrónica, la fase con ausencia de defectos extensos, parece tener una composición próxima a $\text{BaFeO}_{2.75}$ lo que supone el 50% de Fe^{4+} y 50% de Fe^{3+} correspondiente a la ausencia de un átomo de oxígeno de cada 12).
- b. El Fe^{4+} , alto espín, está en coordinación [5] y el Fe^{3+} en coordinación octaédrica.
- c. No se aprecia ninguna variación, ni en los diagramas de difracción de electrones ni en los de Rayos X en relación con la fase estequiométrica de simetría 6H. Esto indica que, o bien las vacantes están al azar o bien se ordenan manteniendo una celda de simetría tipo 6H.

Para obtener una composición media $\text{BaFeO}_{2.75}$, conservando una celda tipo 6H, sin orden que diera lugar a una superestructura en relación con la fase estequiométrica ABO_3 , podemos imaginar dos tipos de soluciones :

1. Elegir una secuencia que permita obtener la misma celda tipo 6H (hcchcc) de tal forma que las composiciones de los planos h (e igualmente de los planos o) no sean constantes.
2. Mantener la secuencia $(\text{hcc})_2$ donde los planos hexagonales, h (y de la misma forma los cúbicos, o) tengan idéntica composición.

La solución 1 conduce a una sucesión de capas de composición:

h	AO_{3-x}	
o	$\text{AO}_{2.5+x}$	
o	AO_{3-x}	
h	$\text{AO}_{2.5+x}$	$0 \leq x \leq 0.25$
o	AO_{3-x}	
o	$\text{AO}_{2.5+x}$	
h	AO_{3-x}	

Para valores de x distintos de 0 y 0.25, podemos suponer un desorden de vacantes en el plano $(\bar{a}\bar{b})$ de tal forma que ninguna superestructura pudiese observarse. Sólo se impone una restricción y es que nunca podremos tener vacantes en posiciones que originaran la existencia de tetraedros en la estructura.

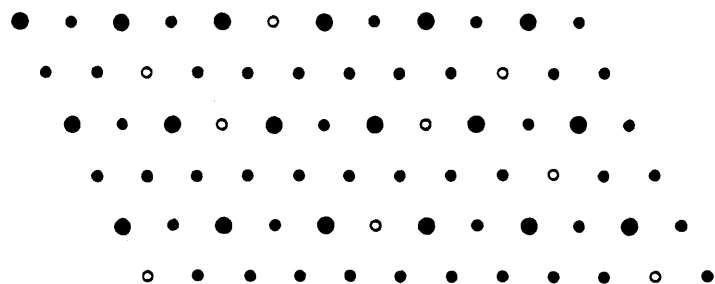
Para $x = 0.25$, tendremos una sucesión de planos de idéntica composición $\text{AO}_{2.75}$ que veremos posteriormente en la solución 2

(planos h y c de idéntica composición).

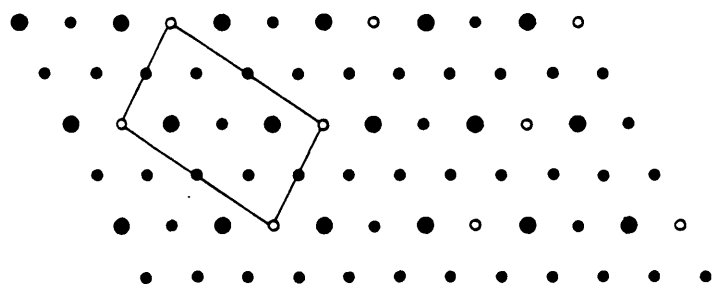
Para $x = 0$, la composición de las capas AO_3 sería de la forma siguiente:

h AO_3
 c $AO_{2.5}$
 c AO_3
 h $AO_{2.5}$
 c AO_3
 c $AO_{2.5}$
 h AO_3

En este caso podríamos, al igual que hicimos anteriormente, suponer las vacantes al azar con lo que ninguna superestructura con respecto a la fase estequiométrica, podría ser observada (figura IV.62.a). Sin embargo, podemos también suponer las vacantes ordenadas (figura IV.62.b) de tal forma que las vacantes oxígeno se coloquen alternativamente en la dirección $[110]_c$ en cada capa $AO_{2.5}$. De este modo, si bien se obtiene una superestructura ortorrómbica en el plano $(\bar{a}\bar{b})$ hexagonal, ésta puede no estar en desacuerdo con los diagramas de difracción de electrones encontrados ya que es, precisamente, la celda orto hexagonal de la celda hexagonal $6H$.



a)



b)

Figura IV.82. Representaciones esquemáticas de una capa de átomos de composición $AO_{2.50}$:

- a. Vacantes oxígeno al azar.
- b. Vacantes oxígeno ordenadas.

Según esto, podemos considerar la posibilidad de una nueva celda ortorrómbica en la que dos de los parámetros estarían en las direcciones de los ejes a_h y a_h , y el tercero perpendicular a ambos y paralelo a la dirección $[210]_h$ (equivalente a la $[211]_c$). Efectivamente, si representamos los diagramas de difracción de electrones de las figuras IV.51 y 52 podemos asignar índices en ambos sistemas hexagonal y ortorrómbico como se indica en las figuras IV.63.a y b. Por otro lado, las extinciones (hkl) se observan en el diagrama de electrones de la figura IV.64.a (eje de zona $[0\bar{1}\bar{1}]_c$ representado esquemáticamente en la figura IV.64.b

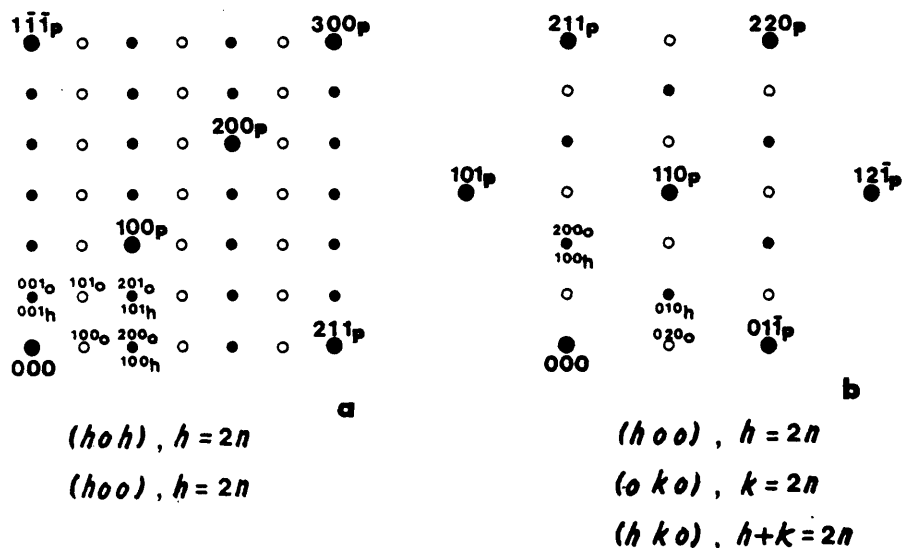
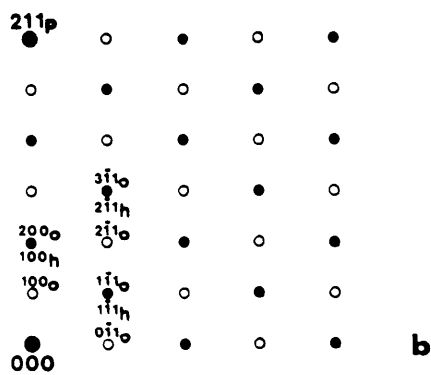
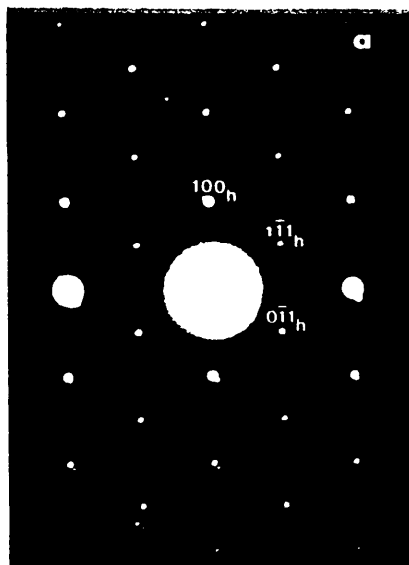


Figura IV.63. Representaciones esquemáticas de los diagramas de difracción de electrones de las figuras IV.51 y IV.52 :

- a. Eje de zona $[010]_h // [010]_o$.
- b. Eje de zona $[001]_h // [001]_o$.



$$(h \ k \ l), \ h+k=2n$$

Figura IV.64. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.75}$. Eje de zona $[01\bar{1}]_h // [011]_o$.
b. Representación esquemática del mismo.

De acuerdo con el conjunto de extinciones observadas, los posibles grupos de espacio para la nueva fase ortorrómbica, son :

C_{222} , C_{mm2} , C_{mmm} y C_{mma} (15).

La relación entre las celdas recíprocas hexagonal y ortorrómbica, representada en la figura IV.65.a, es de la forma:

$$\begin{aligned} a_o^* &= 1/2 [100]_h^* \cdot a_h^* \\ b_o^* &= 1/2 [\bar{1}20]_h^* \cdot b_h^* \\ c_o^* &= [001]_h^* \cdot c_h^* \end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_o^* = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ \bar{1}/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h^*$$

La relación entre ambas celdas directas, representada en la figura IV.65.b, viene dada por:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_o = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_h$$

y la relación entre los parámetros,

$$\begin{aligned} \bar{a}_o &= 2\bar{a}_h + \bar{b}_h + 0 & ; & \quad a_o \approx \sqrt{3} a_h \\ \bar{b}_o &= 0 + \bar{b}_h + 0 & ; & \quad b_o \approx b_h \\ \bar{c}_o &= 0 + 0 + \bar{c}_h & ; & \quad c_o \approx c_h \end{aligned}$$

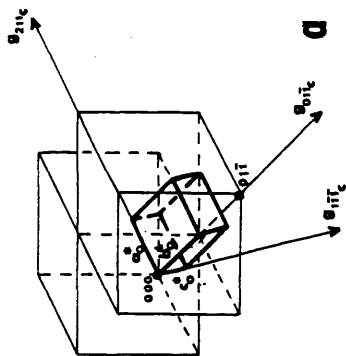
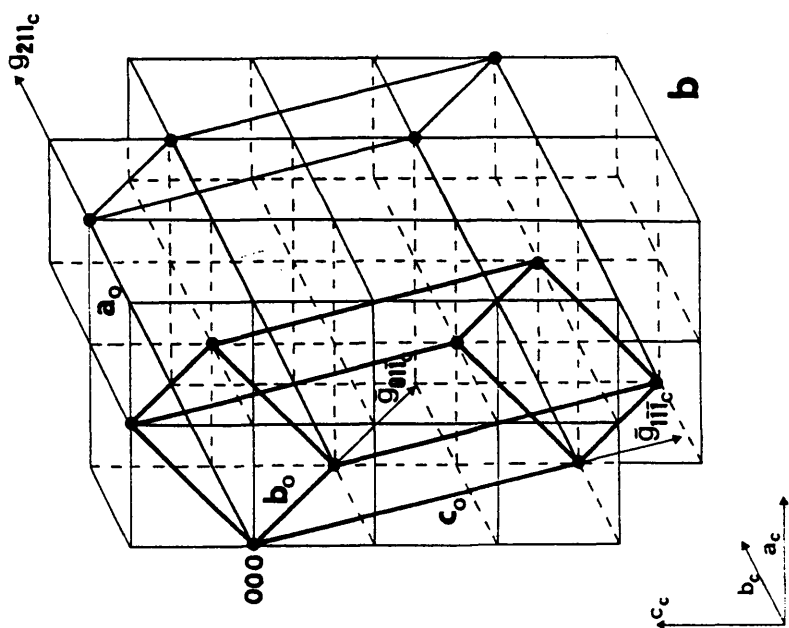


Figura IV.6b.

- a. Representación esquemática de la relación entre la red recíproca ortorrómbica y pseudocúbica.
 b. Relación entre las celdas reales ortorrómbica, hexagonal y pseudocúbica.



La relación entre estos parámetros y los correspondientes a la celda cúbica es la siguiente:

$$\bar{a}_0 = 2\bar{a}_c + \bar{b}_c + \bar{c}_c ; a_c \approx \sqrt{6} a_c$$

$$\bar{b}_c = \bar{a}_c - \bar{b}_c + 0 ; b_0 \approx \sqrt{2} a_c$$

$$\bar{c}_c = -\bar{a}_c + \bar{b}_c + \bar{c}_c ; c_0 \approx \sqrt{3} a_c$$

Hasta ahora solo hemos considerado el caso mas general en el que la composición de las capas empaquetadas cúbicamente (y de la misma forma las que lo hacen hexagonalmente) no fuera la misma dentro de la celda tipo 6H. Pasemos ahora a considerar la segunda solución en la que los planos h y los c tengan idéntica composición en la celda unidad.

Para obtener una composición $\text{BaFeO}_{2.75}$, siempre manteniendo la secuencia $(\text{hcc})_2$, es preciso resolver una ecuación del tipo

$$2\text{AO}_x + \text{AO}_y = \text{A}_3\text{O}_{8.25} \quad \begin{aligned} x &= 1/2 (8.25 - y) \\ y &= 8.25 - 2x \end{aligned}$$

Podemos suponer, de acuerdo con trabajos anteriores realizados en sistemas similares (48,49), que la menor composición de las capas es $\text{AO}_{2.5}$; por consiguiente, los valores posibles de x e y estarán comprendidos en el intervalo $2.5 \leq x, y \leq 3.0$. Según ésto, de las numerosas soluciones posibles, las mas sencillas son ;

A	B	C
h AO_3	h $\text{AO}_{2.75}$	h $\text{AO}_{2.5}$
c $\text{AO}_{2.625}$	c $\text{AO}_{2.75}$	c $\text{AO}_{2.875}$
c $\text{AO}_{2.625}$	c $\text{AO}_{2.75}$	c $\text{AO}_{2.875}$
h AO_3	h $\text{AO}_{2.75}$	h $\text{AO}_{2.5}$
c $\text{AO}_{2.625}$	c $\text{AO}_{2.75}$	c $\text{AO}_{2.875}$
c $\text{AO}_{2.625}$	c $\text{AO}_{2.75}$	c $\text{AO}_{2.875}$
h AO_3	h $\text{AO}_{2.75}$	h $\text{AO}_{2.5}$

La solución A , parece poco probable ya que conduce a una situación poco favorable energéticamente. Implicaría la

existencia de vacantes oxígeno sólo en las capas empaquetadas cúbicamente y no en las hexagonales. Teniendo en cuenta que las vacantes distorsionan la red de tal forma que tienden a dilatarla y que en esta estructura las menores distancias Fe-O y lógicamente Fe-Fe (49) son las correspondientes a los octaedros que comparten caras, la formación de las vacantes en estas capas disminuiría la repulsión entre los átomos dando lugar a situaciones mas favorables energéticamente.

Los datos de que disponemos no nos permiten, sin embargo, elegir entre ninguna del resto de las hipótesis planteadas. A pesar de esto, conviene ahora recordar que la composición de las capas que se plantea en la última hipótesis, (capa hexagonal $\text{AO}_{2.5}$, capa cúbica $\text{AO}_{2.875}$) coincide con la obtenida por J. Jacobson (50) mediante la difracción de neutrones. (Hay que tener en cuenta que mediante esta técnica y aplicando el método de Rietveld (15) a estos datos, se puede ajustar el factor de ocupación del átomo de oxígeno en cada una de sus posiciones (lo que, como ya hemos indicado anteriormente, no es posible a partir de resultados de difracción de rayos X). Por ello, creemos probable que sea este el contenido de cada capa para la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.75}$. Sin embargo, la interpretación dada por estos autores (filas de vacantes oxígeno en la dirección $[110]_c$ no está de acuerdo con nuestros resultados de Microscopía electrónica (no se encuentran superestructuras con respecto a la celda cúbica) ni los de Espectroscopía Mössbauer (daría lugar a la formación de tetraedros y no de sitios V).

Manteniendo esta composición y con el fin de interpretar los

resultados obtenidos tanto por difracción de electrones y microscopía electrónica como por espectroscopía Mössbauer, es necesario suponer las capas desordenadas. En las capas cúbicas, de composición $\text{AO}_{2.875}$, es razonable pensar que la pequeña concentración de las vacantes (AO_{3-y} , $y = 0.125$) no conduzca a un orden en este plano. De la misma forma, el plano contiguo a este plano c, de idéntica composición, tampoco estaría ordenado. Esto hace que el plano h, también contiguo a c pero de composición $\text{AO}_{2.5}$, no pueda presentar orden como consecuencia de la imposibilidad de obtener tetraedros que no han sido observados por la espectroscopía Mössbauer.

De esta forma se mantendría la celda tipo 6H sin ninguna variación en la misma con respecto al compuesto estequiométrico ABO_3 y con un 50 % de sitios [5] en la misma.

IV.4.3.3. PROPIEDADES MAGNETICAS

En la figura IV.66 representamos la variación de la inversa de la susceptibilidad molar, χ_M^{-1} , con la temperatura para el material de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.75}$.

Esta curva magnética, muestra la existencia de un mínimo de la susceptibilidad, ancho, en el intervalo de 50-60 K. Por debajo de 50 K, las curvas de imantación son características de un compuesto antiferromagnético con una muy débil componente ferromagnética, ($\sim 10^{-4} \mu_B$). Esto está de acuerdo con los resultados encontrados por espectroscopía Mössbauer que indican, a bajas temperaturas, la presencia de un orden magnético.

En el dominio paramagnético, podemos distinguir dos regiones :

- 50 K < T < 240 K : $C_M = 0.885 \text{ uem (CGS)}$; $\theta_p = -40 \text{ K}$
- 260 K < T < 350 K : $C_M = 1.32 \text{ uem (CGS)}$; $\theta_p = -211 \text{ K}$

C_M ... Constante molar de Curie

θ_p ... Temperatura paramagnética de Curie.

Contrariamente a lo que indicábamos para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$, de simetría 12H, en esta fase las interacciones son negativas, de tipo antiferromagnético. Las constantes molares de Curie son también débiles. De acuerdo con los resultados encontrados por espectroscopía Mössbauer (Fe^{3+} alto espín y Fe^{4+} alto espín, con una C_M teórica de 3.77 uem), no es posible explicar de una forma razonable este resultado. Podemos imaginar una estructura magnética particular que conduciría a interacciones muy fuertes de tipo antiferromagnético entre octaedros con vértices comunes, e interacciones muy débiles a través de los octaedros que

comparten caras o, si hay vacantes oxígeno, de pirámides con aristas comunes. En este caso (51), las interacciones Fe-O-Fe (d^4-d^4 o d^4-d^5) a 90° , pueden ser a la vez ferro y antiferromagnéticas dando finalmente un acoplamiento total bastante débil. Podemos suponer que la temperatura de orden de 50-60 K, correspondería a la desaparición de estos acoplamientos, de tal forma que el dominio paramagnético observado, sería el principio de un dominio paramagnético al que llegaríamos realmente a temperaturas mas elevadas como consecuencia de los fuertes acoplamientos antiferromagnéticos ; a este dominio le correspondería una constante molar de Curie del orden de 3.77 uem (CGS).

En este caso, también un estudio por difracción de neutrones se hace necesario para entender este comportamiento.

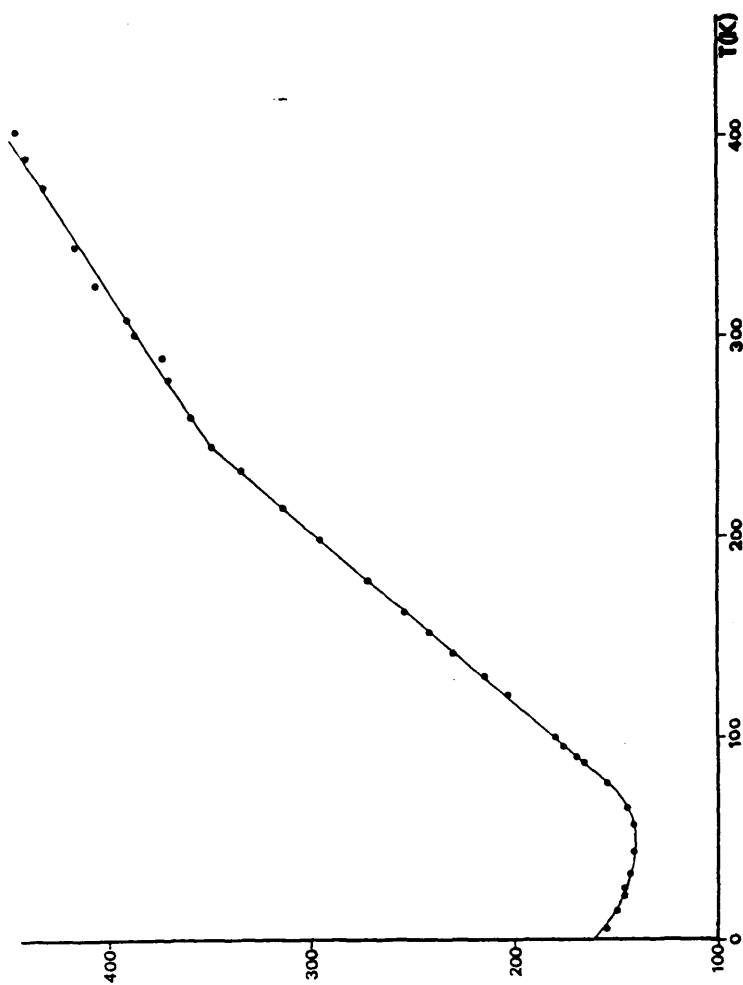


Figura IV.66. Evolución térmica de la inversa de la susceptibilidad correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.73}$.

IV.4.3.4. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

La variación de la conductividad eléctrica con la temperatura sigue una ley exponencial; se trata de una conductividad térmicamente activada.

En la figura IV.67 se representa la variación del logaritmo de la conductividad (σ) con la inversa de la temperatura para el material $\text{BaFeO}_{2.75}$. El valor que se obtiene de la energía de activación es de 0.303 ev.

Estos resultados indican que el material $\text{BaFeO}_{2.75}$ es un semiconductor eléctrico con un fuerte "gap".

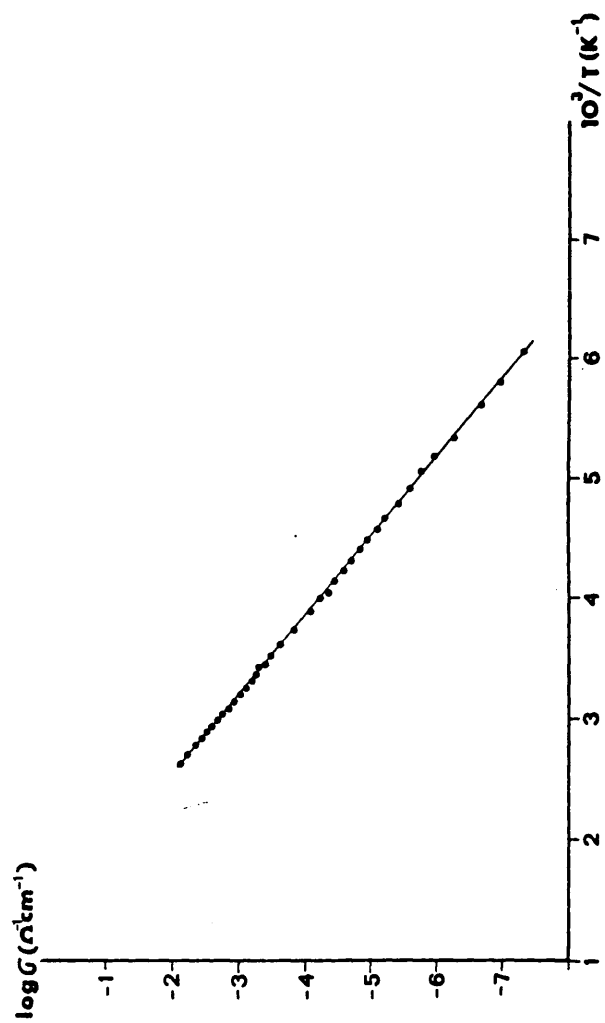


Figura IV.87. Evolución térmica de la conductividad para el material $\text{BaFeO}_{2.75}$.

ESTABILIDAD TERMICA DE LOS MATERIALES

Estudiamos la estabilidad térmica de los materiales de simetría hexagonal tipo 12H y 6H porque, como veremos a continuación, están íntimamente relacionados.

En la figura IV.68 representamos el análisis térmico-gravimétrico, ATG y térmico diferencial, ATD del material $\text{BaFeO}_{2.93}$ realizado al aire entre 25 y 1200°C.

Entre 25 y 400°C el material es estable. A temperaturas superiores, se observa un efecto endotérmico entre 600 y 690°C con un máximo a 650°C, acompañado de una pérdida gradual de masa ($\Delta m = -0.91\%$), que corresponde al proceso de reducción

$\text{BaFeO}_{2.93} \longrightarrow \text{BaFeO}_{2.80}$

Los resultados del estudio por difracción de rayos X del material $\text{BaFeO}_{2.93}$, a temperatura ambiente, 600 y 700°C, representados en la figura IV.69, muestran que el aumento de la temperatura conduce a la disminución de las intensidades de los máximos de difracción característicos de la fase de simetría hexagonal tipo 12H y la posible aparición de los correspondientes a la fase tipo 6H.

Estos resultados parecen indicar que la reducción

$\text{BaFeO}_{2.93} \longrightarrow \text{BaFeO}_{2.80}$ está acompañada de un cambio estructural del tipo 12H al 6H. Sin embargo, muchos de los máximos de difracción de estas dos fases solapan, por ello, y con objeto de comprobar esta transición, la muestra original se trató hasta 650°C. El aumento de temperatura fue gradual y se congeló en una placa de cobre desde 650°C a la temperatura ambiente

El material obtenido, de composición aproximada $\text{BaFeO}_{2.82}$, presenta un diagrama de difracción característico de la simetría hexagonal tipo 6H.

Por otra parte, a temperaturas superiores a 690°C , en la curva del ATD, se observa un efecto endotérmico entre, aproximadamente, 700 y 900°C , acompañado de una pérdida gradual de masa ($\Delta m = -2.9\%$) que corresponde al proceso de reducción $\text{BaFeO}_{2.80} \rightarrow \text{BaFeO}_{2.50}$ ($\Delta m_{\text{teor.}} = -2.87\%$). Los diagramas de difracción de rayos X a temperaturas de 800 , y 900°C , representados en las figura IV.70, muestran un aumento de las intensidades que corresponderían a una fase de simetría cúbica en relación con el resto de los máximos de difracción. A 950°C , el diagrama de difracción que se obtiene, representado en la figura IV.30 del apartado IV.3.6, es el que presenta la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ de alta temperatura. Esto indica que el proceso de reducción $\text{BaFeO}_{2.80} \rightarrow \text{BaFeO}_{2.50}$, viene acompañado de la transición estructural: simetría hexagonal tipo 6H \rightarrow simetría cúbica $\text{BaFeO}_{2.50}$ alta temperatura. Esta transición debe ser lenta ya que no se observa ningún máximo pronunciado en la curva del ATD.

El proceso de enfriamiento de esta fase se ha discutido anteriormente en el apartado IV.3.6.

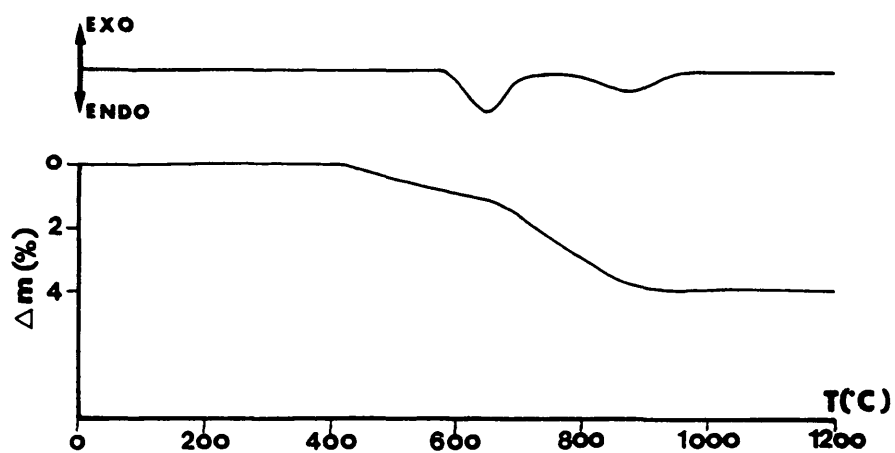


Figura IV.68. Curvas de ATG y ATD correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.93}$.

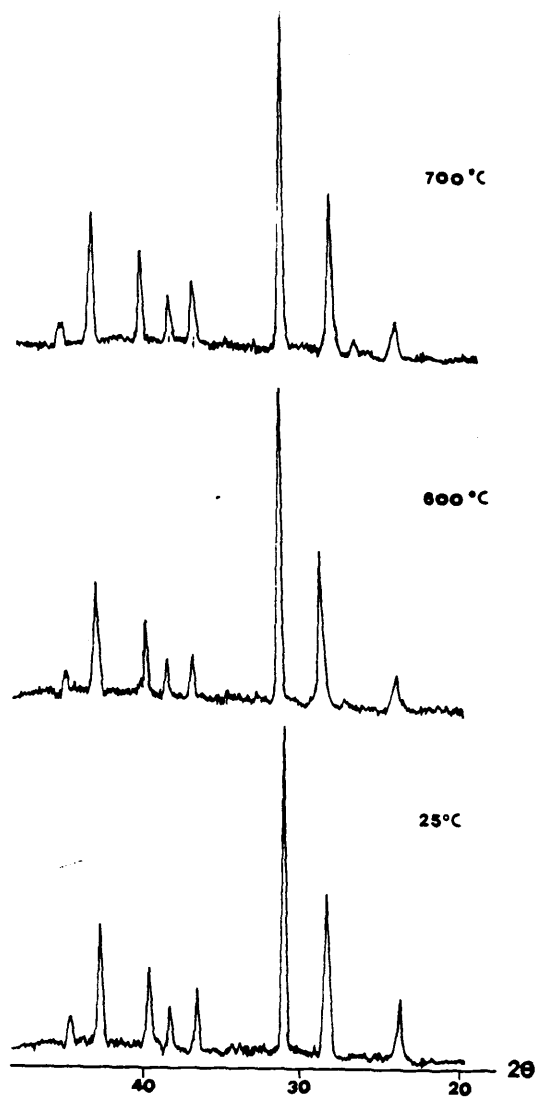


Figura IV.89 Diagramas de difracción de Rayos X obtenidos a distintas temperaturas para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$.

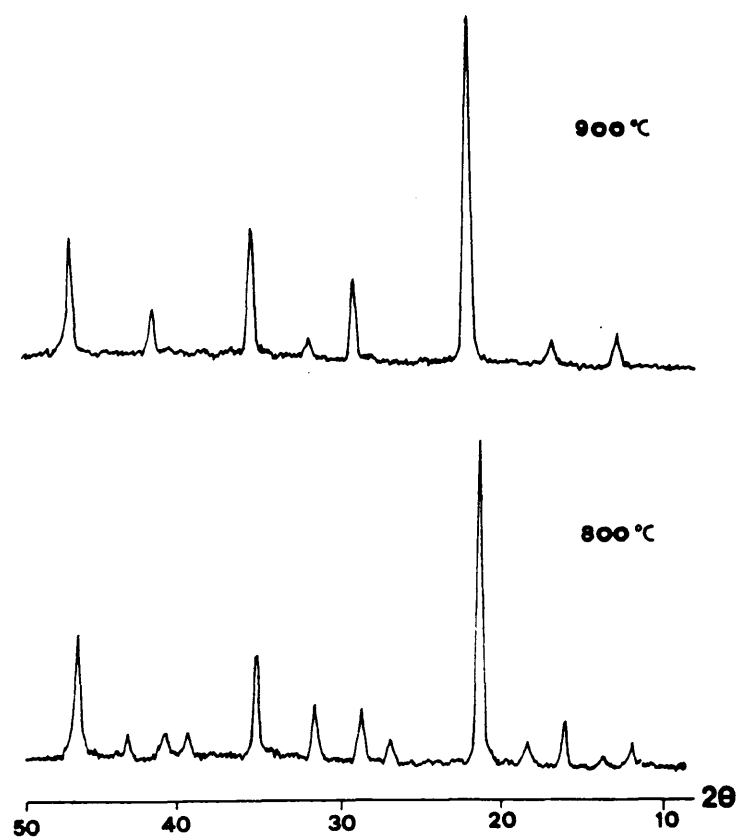


Figura IV.70. Diagramas de difracción de Rayos X obtenidos a 800 y 900°C para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$.

IV. 4. 4. $\text{BaFeO}_{2.6-2.5+\delta}$

IV.4.4.1. DIFRACCION DE ELECTRONES Y MICROSCOPIA ELECTRONICA

Como ya hemos indicado anteriormente, apartado IV.3, los datos obtenidos por difracción de rayos X no son suficientes para determinar la simetría de estas fases, por lo que es necesario un estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica para determinar como se acomoda la no estequiometría en estos materiales.

La figura IV.71a corresponde al diagrama de difracción de electrones del material de composición $\text{BaFeO}_{2.52}$ a lo largo del eje de zona $[1\bar{1}\bar{1}]_c$, en el que pueden observarse distintos grupos de máximos de difracción. En la figura IV.71b aparece la imagen correspondiente a este diagrama. Pueden observarse dominios correspondientes a la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría monoclinica (distancia entre planos $d \sim 23 \text{ \AA}$), que intercrecen en la dirección $[110]_c$, con dominios que corresponden a una fase cuya distancia entre planos es aproximadamente de 10 \AA . De acuerdo con esto, podemos interpretar el diagrama de difracción de electrones anterior como el resultante de la superposición de dos diagramas. Uno como el representado en la figura IV.25 del apartado IV.3, que corresponde a la fase de simetría ortorrómbica, observada en la descomposición de la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría monoclinica, y otro que se representa en la figura IV.72 correspondiente a la fase de simetría monoclinica observándose en ambos casos, tres dominios en las dirección $[211]_c$ y equivalentes.

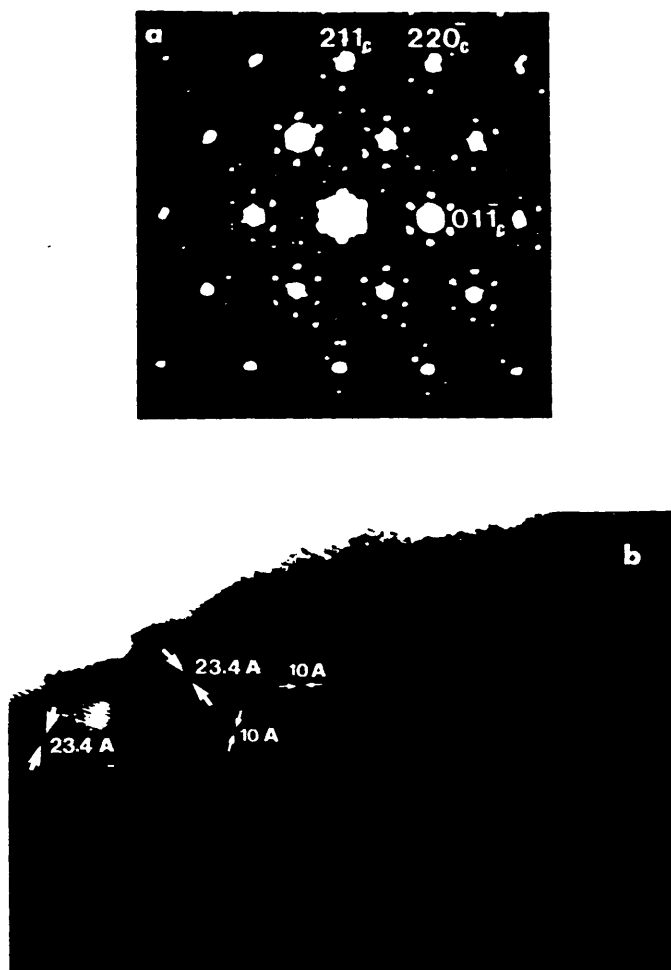


Figura IV.71. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.52}$. Eje de zona $[1\bar{1}\bar{1}]_c$.
b. Micrografía correspondiente.

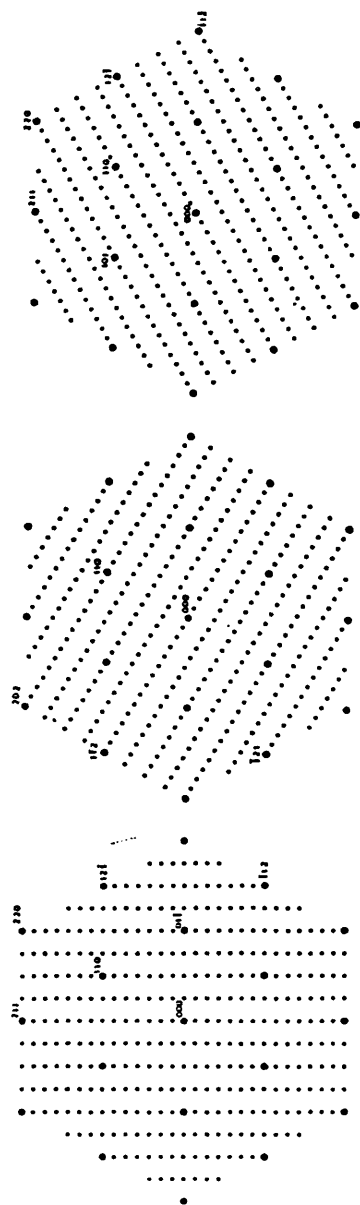


Figura IV.72. Representaciones esquemáticas de los diagramas de difracción de electrones correspondientes a los tres dominios individuales de la fase de simetría monoclínica $\text{BaFeO}_{2.50}$ en las direcciones g_{2110} , g_{1120} y g_{1210} .

En la figura IV.73.a, se representa el diagrama de difracción de electrones con eje de zona $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ para el material de composición $\text{BaFeO}_{2.54}$. Podemos observar que todos los máximos de difracción corresponden a una fase de simetría ortorrómbica en dominios habiendo desaparecido los máximos correspondientes a la fase de simetría monoclinica. En la figura IV.73.b, se muestra la imagen correspondiente a dicho diagrama de difracción, en la que pueden observarse los tres dominios de la fase ortorrómbica formando ángulos de 60° de acuerdo con los planos observados en las direcciones g_{211c} , $g_{12\bar{1}c}$ y $g_{1\bar{1}2c}$. Girando alrededor del eje g_{211c} nos encontramos con el diagrama de difracción de electrones de la figura IV.74 con eje de zona $[01\bar{1}]_c$ en el que, debido a la orientación de los tres dominios, y como se observa en la representación de este plano recíproco, en la figura IV.75, sólo es posible ver la superestructura de orden 6 en una dirección $[211]_c$.

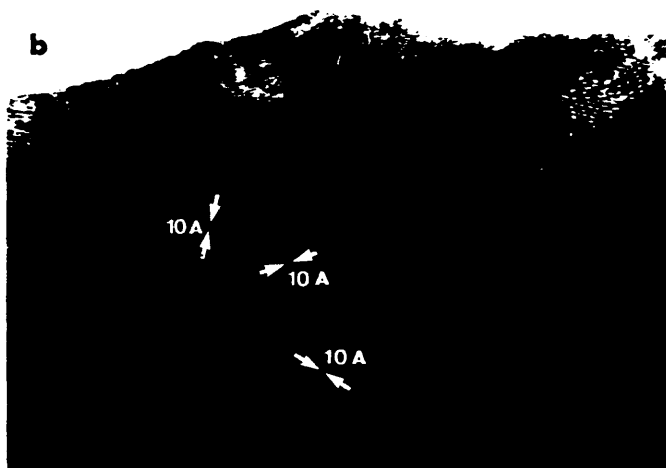
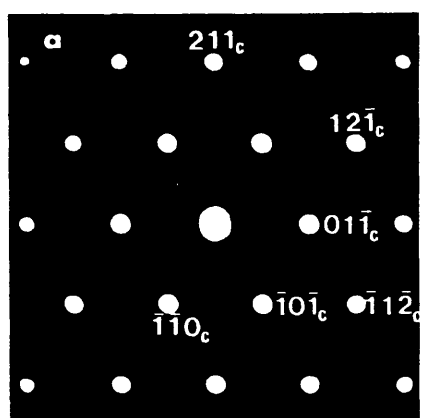


Figura IV.73. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.54}$. Eje de zona $[1\bar{1}\bar{1}]_c$.
b. Micrografía correspondiente.

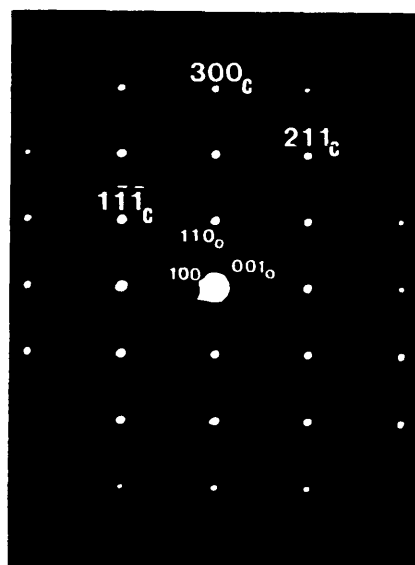


Figura IV.74. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.54}$. Eje de zona $[01\bar{1}]_c$.

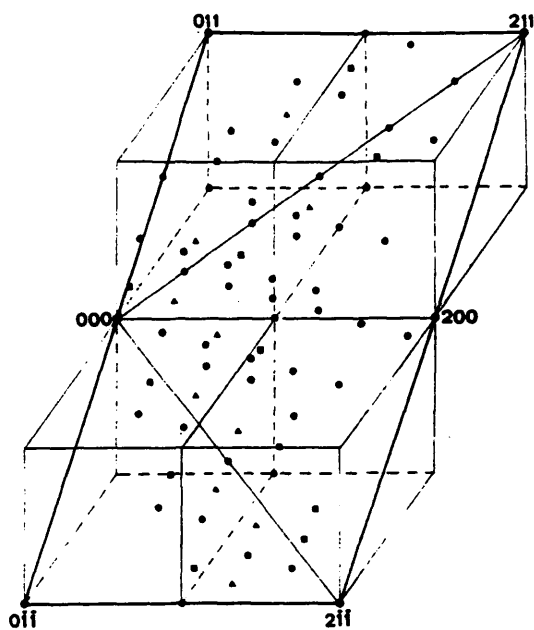


Figura IV.75. Representación esquemática del plano recíproco $(01\bar{1})_c$ en el que se observa una única superestructura de orden 6 en la dirección $[211]_c$.

Por otra parte, muchos de estos cristales se encuentran maclados como se muestra en la figura IV.76.a que corresponde al mismo eje de zona $[01\bar{1}]_c$. Este diagrama está formado por dos conjuntos de máximos de difracción que se representan esquemáticamente en la figura IV.76.b y c.

a. Uno de ellos corresponde a la superestructura cúbica en la dirección $[01\bar{1}]$ en la que se observa, una vez mas, la superestructura de orden 6 en la dirección g_{211c} .

b. El otro grupo de máximos de difracción, corresponde a una subcelda cúbica, idéntica a la anterior, girada 40° con respecto a la primera.

La imagen correspondiente, figura IV.77, muestra el plano de macla en la dirección $[100]_c$ observándose a ambos lados un solo dominio de la fase ortorrómbica.

Si colocamos la apertura del microscopio en la zona A del cristal observamos el diagrama de difracción de electrones que se muestra en la figura IV.78 correspondiente al dominio de la fase ortorrómbica que debemos ver en esa dirección.

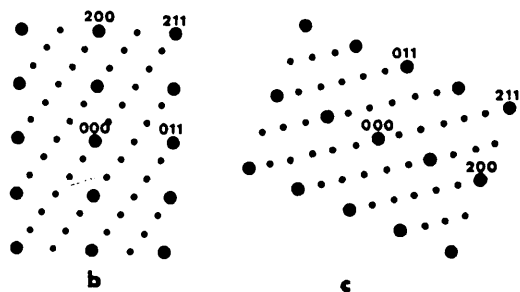
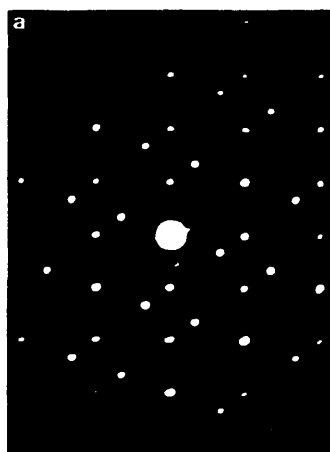


Figura IV.78. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.54}$. Eje de zona $[01\bar{1}]_c$.
b. y c. Representación esquemática del desdoblamiento de la macia observada en el diagrama de difracción.



Figura IV.77. Micrografía correspondiente al material $\text{BaFeO}_{2.54}$.
Eje de zona $[01\bar{1}]_0$.

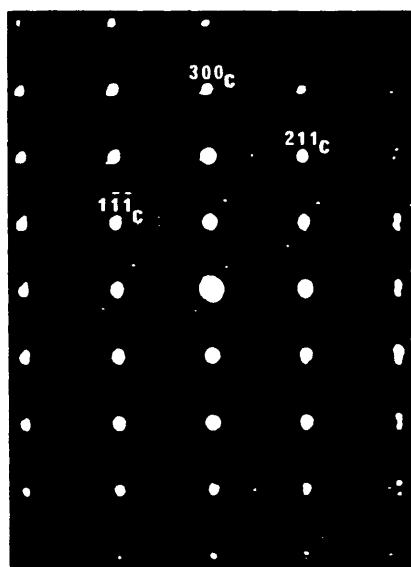


Figura IV.78. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la zona A de la imagen anterior.

Después de estar sometida la muestra a la acción del haz electrónico durante un cierto tiempo, se observa una disminución progresiva de la intensidad de los máximos de la superestructura como se refleja en la figura IV.79, llegándose a una situación en la que sólo se observan los máximos correspondientes a la subcelda cúbica. Este hecho parece sugerir que la transformación producida por el haz de electrones conduce a una pérdida del orden estructural de forma que las vacantes oxígeno se dispongan al azar en el cristal. Esto indicaría que el estado de desorden, da lugar a una fase de simetría cúbica lo que parece confirmar la segunda hipótesis del apartado IV.3.

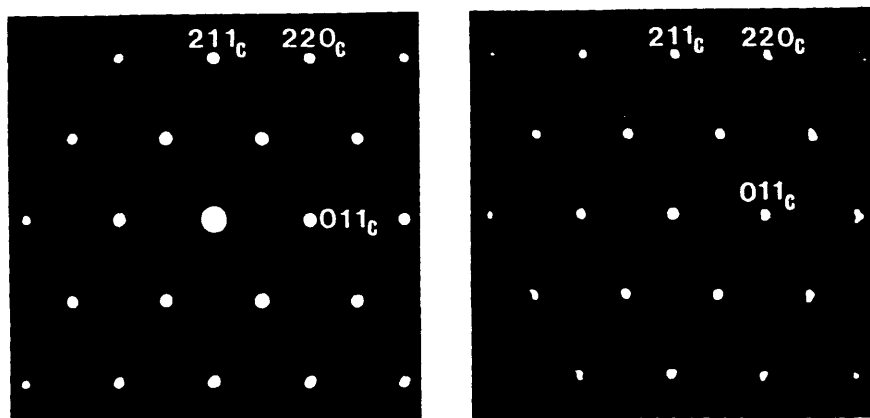


Figura IV.79. Diagramas de difracción de electrones correspondientes al material $\text{BaFeO}_{2.54}$ transcurrido un cierto tiempo bajo el haz de electrones.

Los diagramas de difracción de electrones y las imágenes correspondientes a la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.56}$, son similares a los descritos anteriormente para la fase ortorrómbica en dominios. Sin embargo, junto a estos cristales se encuentran otros, cada vez en mayor cantidad a medida que la composición en oxígeno aumenta desde $\text{BaFeO}_{2.56}$ hasta $\text{BaFeO}_{2.60}$, correspondientes a la fase de simetría hexagonal tipo 6H. La proporción de ésta en los materiales con menor contenido en oxígeno debe ser tan pequeña, que la fase hexagonal no es observada por difracción de rayos X, se aprecia en la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.57}$ y es claramente visible en la fase $\text{BaFeO}_{2.60}$.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Estos resultados nos permiten subdividir este dominio en tres zonas :

- $0.4 \leq y \leq 0.44$: Mezcla de 6H hexagonal y la fase ortorrómbica en dominios.
- $0.44 \leq y \leq 0.46$: Fase de simetría ortorrómbica en dominios.
- $0.46 \leq y < 0.50$: Intercrecimientos, en el mismo cristal de la fase ortorrómbica en dominios y $\text{BaFeO}_{2.50}$ monoclinico.

Teniendo en cuenta que la composición nominal de estas fases es la composición media, ésto parece indicar que la fase de simetría ortorrómbica estaría aislada en el margen de composición comprendido entre un 8 y un 12% de Fe^{4+} . Para composiciones con mayor contenido en oxígeno, se forma la fase hexagonal 6H y para valores inferiores, la fase de simetría monoclinica y de composición $\text{BaFeO}_{2.50}$.

A partir de estos resultados, podemos intentar explicar los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en este margen de composición.

Los diagramas correspondientes a las fases $\text{BaFeO}_{2.57}$ y $\text{BaFeO}_{2.56}$ (figuras IV.36 y IV.37) presentan los máximos característicos de la subestructura perovskita cúbica. Estos máximos presentan una anchura superior a la que correspondería a una fase ordenada de simetría cúbica, debido a la presencia de

dominios en el material.

En la fase $\text{BaFeO}_{2.57}$, además, parecen observarse máximos de difracción correspondientes a la fase de simetría hexagonal 6H (señalados con una flecha en la figura), de acuerdo con los resultados obtenidos por microscopía electrónica.

En la fase de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.56}$, la reflexión $(110)_c$ aparece desdoblada. Además, se observan otros máximos de difracción que no pueden asignarse a una fase de simetría cúbica. De acuerdo con los diagramas de difracción de electrones, estos máximos pueden deberse a la fase de simetría ortorrómbica en dominios, sin que puede descartarse la presencia minoritaria de fase hexagonal 6H, cuyos máximos de difracción mas intensos, solaparían con los de la subcelda cúbica. En este punto, parece interesante resaltar que este diagrama de difracción de rayos X, es idéntico al descrito por M. Zanne (13) para la fase de simetría tetragonal B. Sin embargo, los resultados de difracción de electrones permiten descartar esta posibilidad.

Los diagramas de difracción de las figuras IV.39.a, b y c, todos ellos correspondientes a una fase de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.56}$, muestran una desaparición progresiva de los máximos de superestructura ortorrómbica debido, posiblemente, a una congelación de este material mas rápida en el que aparece en la figura IV.39.c con respecto a los de la a y b, que conduciría a un estado de menor orden, observándose sólo los máximos correspondientes a la subestructura cúbica.

El diagrama de difracción del material $\text{BaFeO}_{2.54}$ (figura IV.38.a) de acuerdo con los resultados de difracción de electrones, debe

corresponder a la fase de simetría ortorrómbica en dominios. Debido al desorden del material, sólo se observan, de la misma forma que en el material $\text{BaFeO}_{2.56}$, las líneas de superestructura mas intensas, que corresponden al desdoblamiento de la reflexión $(110)_c$ y que, de acuerdo con los parámetros calculados a partir de la difracción de electrones podrían corresponder a las reflexiones $(211)_o$, $(020)_o$, $(202)_o$ y $(013)_o$, y otros máximos de difracción de menor intensidad, señalados con una flecha en la figura IV.38.a, que podrían corresponder a las reflexiones $(022)_c$ ó $(004)_o$ y $(203)_o$. Sin embargo, es difícil realizar esta asignación como consecuencia del gran tamaño de la celda unidad y de la poca información que suministra la difracción de rayos X como consecuencia de la textura en dominios del material.

La fase de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.52}$, figura IV.38.b, muestra los máximos de difracción correspondientes a una fase de simetría cúbica, mas los que corresponden al material $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría monoclinica. Estos máximos de difracción aparecen mas claramente en el diagrama correspondiente al material de composición $\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$. En la figura IV.38.c se representa el diagrama de difracción de rayos X correspondiente. Las flechas indican la posición de los máximos de difracción correspondientes a la fase de simetría monoclinica $\text{BaFeO}_{2.50}$. La elevada anchura de los máximos observados debe ser consecuencia del solapamiento con los correspondientes a la fase de simetría ortorrómbica presente también en este material.

De acuerdo con el conjunto de los resultados presentados en este apartado, el diagrama de fases en el sistema BaFeO_{3-y} , podría dividirse en dos grandes grupos en función del empaquetamiento de las capas BaO_3 en los materiales obtenidos :

- BaFeO_3 - $\text{BaFeO}_{2.65}$ empaquetamiento hexagonal y cúbico, simetría hexagonal.
- $\text{BaFeO}_{2.65}$ - $\text{BaFeO}_{2.50}$ empaquetamiento cúbico.

Este resultado puede explicarse, al menos de una forma cualitativa, en función del factor de Goldschmidt (52), t , que relaciona los tamaños de los cationes A y B y del anión:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

Como ya indicábamos en la introducción de esta memoria (apartado I), valores de t superiores a 1, daban lugar, por razones geométricas, a materiales en los que las capas AO_3 forman un empaquetamiento hexagonal. Al disminuir este valor, y para $t \leq 1$, el tipo de empaquetamiento es cúbico. De acuerdo con esto, al aumentar la cantidad de Fe^{3+} en relación con la de Fe^{4+} ,

$r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.585 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.615 \text{ \AA}$ (34), el factor t va haciéndose cada vez menor y el tipo de empaquetamiento tiende a cúbico. La introducción de Fe^{3+} produce, simultáneamente, la formación de vacantes oxígeno lo que impide una aplicación cuantitativa del factor de Goldschmidt a esta discusión; este factor está descrito para compuestos con estructura derivada de la Perovskita de estequiometría ABO_3 . Al aumentar la concentración de las vacantes oxígeno, y, cuando ésta alcanza un

determinado valor, se forman fases ordenadas, bien conocidas en numerosos sistemas (53), relacionadas estructuralmente con la Perovskita, pero en las que ni la estequiometría ni la composición son adecuadas para la aplicación del factor de Goldschmidt. De una forma cualitativa podemos, sin embargo, explicar la variación en el tipo de empaquetamiento de las capas AO_3 con la variación del estado de oxidación del Fe. Hasta valores del orden del 50% de Fe^{4+} , se conserva la simetría hexagonal 6H donde una de cada tres capas AO_3 están empaquetadas hexagonalmente. Al disminuir la cantidad de Fe^{4+} , para valores del orden del 36%, en el material $\text{BaFeO}_{2.68}$ se observa la presencia de defectos de apilamiento a lo largo de todo el cristal. Estos defectos presentan una secuencia de capas hccccch lo que equivale, de acuerdo con Hutchison *et al* (33), a la introducción de capas "extras" AO_3 empaquetadas cúbicamente, en relación con la secuencia del tipo estructural 6H (hchccc).

Siguiendo esta evolución, podríamos imaginar la existencia de politipos hexagonales en los que la proporción de capas AO_3 con empaquetamiento hexagonal, en relación con la de capas empaquetadas cúbicamente, fuera menor al disminuir la cantidad de Fe^{4+} . Así podríamos suponer tipos estructurales con secuencias de capas hccccch, hccccch, etc..., en los que la proporción de planos o aumentaría con la cantidad de Fe^{3+} . Sin embargo, en el sistema BaFeO_{3-y} , no se ha encontrado ningún tipo estructural ordenado diferente de los 12H y 6H, en todo el margen de composición estudiado, consecuencia, probablemente, del elevado valor de energía libre necesaria para su formación.. Como se ha

indicado en el apartado IV.4.4, en el rango de composición $\text{BaFeO}_{2.60-2.56}$, se obtiene una región bifásica, 6H-hexagonal y una fase de simetría ortorrómbica en la que el empaquetamiento de las capas AO_3 es cúbico.

Dentro de las fases con simetría hexagonal, es importante comentar la evolución del tipo 6H al 12H al aumentar la cantidad de Fe^{4+} y con presiones de oxígeno elevadas. Estos dos factores influyen de forma contraria en el tipo de empaquetamiento de las capas AO_3 . Por una parte, y como ya hemos indicado anteriormente, el aumento de la cantidad de Fe^{4+} favorece empaquetamientos hexagonales, mientras que, el efecto de la presión favorece la formación de estructuras mas densas y, por tanto, el empaquetamiento cúbico de las capas AO_3 .

Este último efecto ha sido estudiado en un amplio número de sistemas. Podemos citar, por ejemplo, el compuesto CsBF_3 ($\text{B}=\text{Fe}, \text{Ni}$) estudiado por J. Longo y J.A. Kafalas (54), en el que el aumento de la presión origina los tipos estructurales 2H, 9H, 6H, y Perovskita cúbica respectivamente. El número de planos o aumenta con el aumento de la presión. Este efecto ha sido también estudiado en numerosos óxidos (55,56).

Por el contrario, el aumento de la cantidad de Fe^{4+} favorecería el empaquetamiento hexagonal. Si comparamos el valor del radio iónico del Fe^{4+} ($r = 0.585 \text{ \AA}$) con el del Co^{4+} (0.545 \AA) ó el del Ni^{4+} ($r = 0.56 \text{ \AA}$), la perovskita BaFeO_3 debería, de la misma forma que BaCoO_3 (57) y BaNiO_3 (58), presentar un tipo

estructural 2H.

El tipo 12H encontrado para el material $\text{BaFeO}_{2.93}$ (máxima concentración de Fe^{4+} obtenida) debe ser consecuencia de los dos efectos , aumento de la presión y de la concentración de Fe^{4+} , simultáneamente, dando lugar a una secuencia no cúbica (ccc), ni tampoco hexagonal (hhh), sino intermedia entre ambas (hhcc).

Por otra parte, de igual forma que no se observan tipos estructurales intermedios entre el 6H-hexagonal y la fase de simetría ortorrómbica (empaquetamiento cúbico), tampoco los obtenemos entre los tipos 6H y 12H de simetría hexagonal. Efectivamente, y como ya indicábamos en el apartado IV.4.2., entre uno y otro tipo, en el margen de composición $\text{BaFeO}_{2.87-2.80}$ se obtiene una región bifásica mezcla de ambos.

IV.V. BIBLIOGRAFIA

1. J. Arce, Tesina de licenciatura, Universidad Complutense de Madrid (1982).
2. N. Nakamoto " Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds", 3ª edición, Ed. Jhon Wiley and Sons, Nueva York (1977).
3. H. Elliot y B.J. Hathaway, *Spectrochimica Acta* **21**, 1047 (1964)
4. B. Gatehouse, S. Livingstone y R. Nyholm. *J. Chem. Soc.*, 3137 (1958).
5. R.L. Barns y R.A. Laudise, *Appl. Phys. Lett.*, **51(17)**, 1373 (1987).
6. M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, R.C. Sherwood y S. Yin, *Appl. Phys. Lett.* **51(7)**, 17 (1987)
7. W. Malinofsky y H. Kedesdey, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3090 (1954)
8. H.J. Van Hook, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3786 (1965).
9. T. Negas y R. Roth, *J. Res. N.B.S.* **73A(4)**, 425 (1969).
10. J.B. MacChesney, J.F. Potter, R.C. Sherwood y H.F. Williams, *J. Chem. Phys.* **43(9)**, 3317 (1965)

11. E.F. Bertaut, P. Blum y A. Sagnieres, *Acta Crystallogr.*, **12**, 149 (1959).
12. S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 165 (1965).
13. M. Zanne, Tesis Doctoral, Universidad de Nancy 1973.
14. E. Luccini, S. Meriani y D. Minichelli, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 1217 (1970).
15. "International Tables for Crystallography" Vol. A, Publishing Company (1987).
16. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967).
17. I. Potin, Tesis Doctoral, Universidad de Burdeos, 1986.
18. J.C. Grenier, L. Fournés, M. Pouchard, P. Hagenmuller y S. Komornicki, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 55 (1982).
19. T. Ichida, Y. Bando y T. Shinjo, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univer. **51**(5) (1973).
20. J.B. MacChesney, P.K. Gallagher y D.N.E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **43**, 516 (1965).
21. J.C. Grenier, M. Pouchard y R. Georges, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1413 (1973).
22. J.C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard y P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **58**, 243 (1985).
23. N. Ea, Tesis de tercer ciclo, Universidad de Burdeos 1983.

24. M.J. Aubry, C. Gleitzer y M. Zanne, C.R. Acad. Sc. Paris, **t266** (1969).
25. P. Neu, Tesis de tercer ciclo, Universidad de Nancy, 1969.
26. P. Neu, M. Zanne y C. Gleitzer, J. Solid State Chem., **38**, 205 (1981).
27. D. White, J.L. Hutchison y I.S. Ramdas, Inst. Phys. Con. Ser., **90**, 249 (1987).
28. T. Ichida, J. Solid State Chem., **7**, 308 (1973).
29. S. Mori, J. Am. Ceram. Soc., **49**(11), 600 (1966).
30. J. González-Calbet, J. Rodriguez, J.C. Grenier, J. Pannetier y M. Anne, Solid State Comm., **62**(4), 231 (1987).
31. L.N. Komissarova, Yu P. Simanov y Z.A. Vladimirova, Russian J. Inorganic Chem., **5**, 7, 687 (1960).
32. R.D. Burbank y H.T. Evans, Acta Crystallogr., **1**, 330 (1948).
33. J.L. Hutchison y A.J. Jacobson, J. Solid State Chem., **20**, 417 (1977).
34. R.D. Shannon y C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., **B25**, 925 (1969).
35. L. Katz y R. Ward, Inorganic Chem., **3**(2), 205 (1964).
36. B.L. Chamberland, Inorganic Chem., **8**, 286 (1968).
37. M. Zanne y C. Gleitzer, Bull. Soc. Chimique (France), **5**, 1568

(1961).

38. Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamuru y M. Koizumi, J. Solid State Chem., 7, 229 (1973).
39. J.L. Jacobson, J.L. Hutchison, J. Solid State Chem., 35, 334 (1980).
40. J.L. Hutchison y A.J. Jacobson, Acta Crystallogr., B31, 1442 (1975).
41. V. Caignaert, Tesis Doctoral, Universidad de Caen , 1986.
42. J.R. Carvajal, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona 1984.
43. Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamuru, M. Koizumi y N. Yamamoto, Mat. Res. Bull., 9, 537 (1974).
44. F. Menil, J. Phys. Chem. Solids, 46(7), 763 (1975).
45. S. Komornicki, L. Fournés, J.C. Grenier, F. Menil, M. M. Pouchard y P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 16, 967 (1981)
46. M. Takano y Y. Takeda, Bull. Inst. Chemical Research, Kyoto University, 61,5-6, 406 (1983).
47. G. Demazeau, B. Buffat, F. Menil, L. Fournés, M. Pouchard, J.M. Dance, P. Fabritchnyi y P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 16, 1465 (1981).
48. G. Demazeau, N. Chevreau, L. Fournés, J.L. Soubeyroux, Y. Takeda, M. Thomas y M. Pouchard, Rev. Chim. Miner, t20, 1465

- (1983).
49. B.C. Tolfield , C. Greaves y B.E.F. Fender, Mat. Res. Bull.,
10, 737 (1975).
 50. A.J. Jacobson, Acta Crystallogr., **B32**, 1087 (1976).
 51. J.M. Dance, Tesis de tercer ciclo, Universidad de Burdeos I,
Francia (1973).
 52. V.H. Goldschmidt, " Geonhemische Verteilungs Gosetze des
Elementes VII, VIII" (1927-1928).
 53. C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan y K.U. Vidysagar, Indian J.
Chem., **23A**, 265 (1984).
 54. J.M. Longo y J.A. Kafalas, J. Solid State Chem., **1**, 103
(1969).
 55. A.N. Christensen y G. Ollivier, J. Solid State Chem., **4**, 131
(1972).
 56. J.M. Longo y J.A. Kafalas, Mat. Res. Bull., **3**, 687 (1968).
 57. H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamuru, M. Shimada y M. Koizumi,
Acta Crystallogr., **B33**, 1299 (1977).
 58. J.J. Lander, Acta Crystallogr., **4**, 152 (1961).

V. SISTEMA $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$

Según que las muestras contengan hierro en estado de oxidación +3 y +4 o sólo +3, dividiremos el sistema en dos grupos: muestras oxidadas y reducidas.

V.1. MUESTRAS OXIDADAS : $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}^{3+}\text{Fe}_z^{4+}\text{O}_{3-y}$; $y = (x-z)/2$

V.1.1. ANALISIS DE LOS MATERIALES

La estequiometría de las muestras se determinó por los dos procedimientos indicados en el apartado II. La cantidad de Fe^{4+} en cada una de ellas, así como su composición nominal, se recoge en la tabla V-I. En la figura V.1, representamos la cantidad de Fe^{4+} y la no estequiometría (y) en función de la sustitución de bario en la ferrita de lantano (x). Podemos observar que la cantidad de Fe^{4+} aumenta con x hasta que se alcanza un valor de 0.5. A partir de éste, la cantidad de Fe^{4+} disminuye con la cantidad de Ba hasta hacerse 0 para $x = 1$.

Tabla V-I Resultados obtenidos en el análisis de los materiales :

(1) Análisis termogravimétrico; (2) Análisis químico

x	z (% Fe^{4+})		COMPOSICION NOMINAL
	(1)	(2)	
0	0	0	LaFeO_3
1/4	27	28	$\text{Ba}_{1/4}\text{La}_{3/4}\text{Fe}_{0.28}^{4+}\text{Fe}_{0.72}^{3+}\text{O}_3$
1/3	34.5	33	$\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{2/3}\text{Fe}_{0.33}^{4+}\text{Fe}_{0.67}^{3+}\text{O}_3$
1/2	41	39	$\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{Fe}_{0.40}^{4+}\text{Fe}_{0.60}^{3+}\text{O}_{2.94}$
2/3	38	37	$\text{Ba}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{Fe}_{0.38}^{4+}\text{Fe}_{0.62}^{3+}\text{O}_{2.85}$
3/4	28	27	$\text{Ba}_{3/4}\text{La}_{1/4}\text{Fe}_{0.28}^{4+}\text{Fe}_{0.72}^{3+}\text{O}_{2.77}$
4/5	25	26	$\text{Ba}_{4/5}\text{La}_{1/5}\text{Fe}_{0.26}^{4+}\text{Fe}_{0.73}^{3+}\text{O}_{2.73}$
9/10	15	15	$\text{Ba}_{9/10}\text{La}_{1/10}\text{Fe}_{0.15}^{4+}\text{Fe}_{0.85}^{3+}\text{O}_{2.62}$
1	0	0	$\text{BaFeO}_{2.50}$

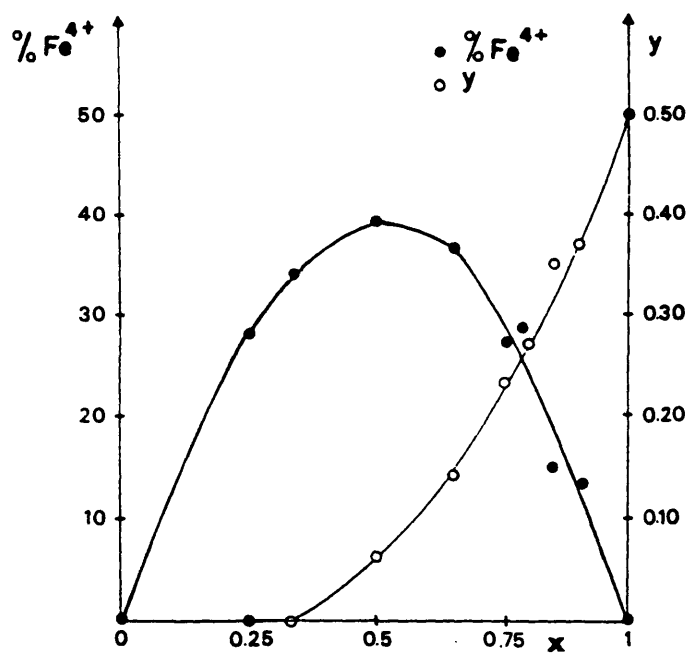


Figura V.1. Variación de la cantidad de Fe⁴⁺ y de y en función de x en el sistema Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}.

V.1.2. DIFRACCION DE RAYOS X

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X indican la existencia de tres tipos de simetría diferentes con una región bifásica intermedia :

- $0 < x < 0.25$: fases tipo ortoferrita de lantano, LaFeO_3 .
Parámetros reticulares en relación con la celda cúbica perovskita $a_c \sqrt{2} \times a_c \sqrt{2} \times 2a_c$
- $0.33 < x < 0.66$: Fases con simetría cúbica. Parámetro reticular en relación con la celda perovskita : a_c .
- $0.7 < x < 1.0$: mezcla de fases cúbica y monoclinica $\text{BaFeO}_{2.5}$.
- $x = 1$: fase monoclinica $\text{BaFeO}_{2.5}$. Parámetros reticulares en función de la celda cúbica perovskita :
 $a_c \sqrt{3} \times 2a_c \sqrt{2} \times a_c \sqrt{3} 4$

En la tabla V-II se recogen los parámetros de celda de cada una de las fases puras del sistema así como el parámetro de la subcelda cúbica tipo perovskita obtenido a partir de las correspondientes relaciones geométricas. La variación del parámetro a_c deducido, en función de la cantidad de bario en las muestras (x) y de la cantidad de Fe^{4+} (z), aparece representado en la figura V.2.

Tabla V.II. Parámetros reticulares obtenidos para los materiales de esta serie.

x	a (Å)	b (Å)	c(Å)	$a_c^{(1)}$ (Å)
0	5.553(2)	5.563(2)	7.867(3)	3.930
1/4	5.55(1)	5.56(1)	7.86(1)	3.930
1/3	3.933(1)	---	---	3.933
1/2	3.942(1)	---	---	3.942
2/3	3.948(1)	---	---	3.948
1	6.964(1)	11.724(1)	23.431(5)	4.08

$$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta = 98.47(1)^\circ$$

(1) a_c es el parámetro obtenido a partir de las correspondientes relaciones geométricas.

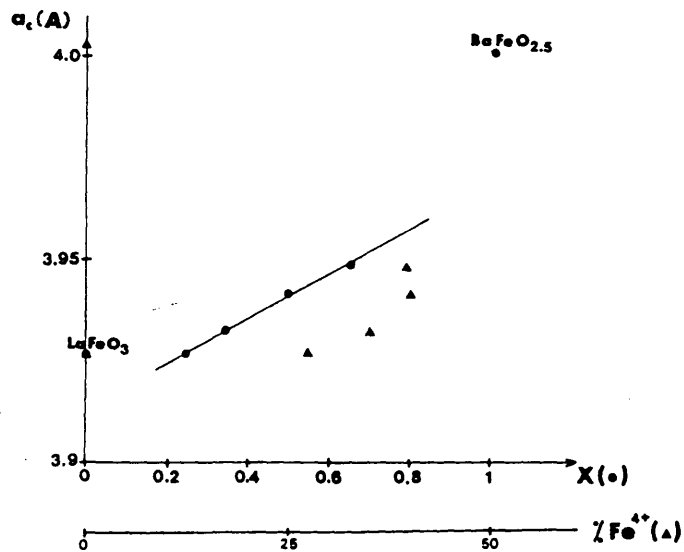


Figura V.2. Variación del parámetro a_c en función de x y z ($\% Fe^{4+}$) en el sistema $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}$.

Al introducir bario en las muestras, entre 0 y 0.66, parte del Fe^{3+} , simultáneamente, se oxida a Fe^{4+} . La variación de los parámetros, vendrá dada por dos efectos que influyen de forma contraria en dicha variación:

- Por una parte, el tamaño del bario es muy superior al del lantano $r_{\text{Ba}^{2+}(\text{XII})} = 1.61 \text{ \AA}$ (1) y $r_{\text{La}^{3+}(\text{XII})} = 1.36 \text{ \AA}$; así, al sustituir bario por lantano el parámetro reticular debería aumentar.

- Por otra parte, el Fe^{4+} es menor que el Fe^{3+} $r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.585 \text{ \AA}$ $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.615 \text{ \AA}$ - por lo que al aumentar la cantidad de Fe^{4+} en las muestras (lo que se produce simultáneamente con la introducción de bario) el parámetro reticular debería disminuir.

De acuerdo con esto y, en función de los resultados encontrados, podemos deducir lo siguiente :

Entre 0 y 0.25, ambos efectos deben compensarse (Bario sustituido y Fe^{4+} formado) ya que el parámetro es constante. Al aumentar la cantidad de bario, y, aunque también aumenta la cantidad de Fe^{4+} , el parámetro reticular aumenta, casi de forma lineal, hasta $x = 0.66$, en función de x . Parece que el mayor tamaño del bario compensa el decrecimiento producido en la red como consecuencia del menor tamaño del Fe^{4+} en relación con el Fe^{3+} . Así, para $x = 0.5$ y $x = 2/3$, en los que la cantidad de Fe^{4+} es prácticamente la misma (figura V.2) el parámetro reticular es mayor en el segundo caso. Además, a partir de $x = 0.5$, la aparición de vacantes en la estructura puede contribuir al aumento del volumen de la celda unidad.

Para $x = 1$ (única monofase encontrada para valores de

$x > 0.66$) todo el hierro está en estado de oxidación +3 y todas las posiciones en la subred A, están ocupadas por bario. Ambos factores son la causa de que, respecto a cualquiera de las fases anteriores, el parámetro a_c de la fase $\text{BaFeO}_{2.5}$, sea mucho mayor.

IV.1.3. DIFRACCION DE ELECTRONES Y MICROSCOPIA ELECTRONICA

La figura V.3.a corresponde al diagrama de difracción de electrones de la muestra $Ba_{1/4}La_{3/4}FeO_3$ a lo largo del eje de zona $[001]_C$. Aunque las direcciones a^* y b^* aparecen dobladas, la información suministrada por la imagen correspondiente, y, por los sucesivos diagramas de difracción de electrones obtenidos al girar en torno a dichas direcciones, sugiere una situación diferente, por lo que los máximos de difracción han sido asignados en base a una subcelda cúbica tipo perovskita. La figura V.3.b muestra la imagen correspondiente a dicho diagrama. podemos distinguir dos zonas, L y C.

La zona L corresponde a una fase tipo $LaFeO_3$ maclada en las tres direcciones del espacio. En cada dominio, el eje c ortorrómbico ($2a_C$ cúbico) se sitúa al azar en una de las tres direcciones del espacio. En las figuras V.4.a, b y c aparecen los diagramas correspondientes a cada dominio (es decir distintas regiones de la macla) a lo largo del mismo eje de zona $[001]_C$. El primero corresponde a la red recíproca $2a_C \times \sqrt{2}a_C \times \sqrt{2}a_C$, (dominio α), el segundo $\sqrt{2}a_C \times 2a_C \times \sqrt{2}a_C$, dominio β) y el tercero, $\sqrt{2}a_C \times \sqrt{2}a_C \times 2a_C$ (dominio γ). La superposición de estos tres dominios, da lugar al diagrama de difracción de electrones que aparece en la figura V.3.a. En las figuras V.5.a, b y c representamos las redes recíprocas correspondientes a cada uno de ellos y la V.6 representa la red recíproca total, suma de los tres anteriores correspondientes a la ortoferrita de lantano maclada.

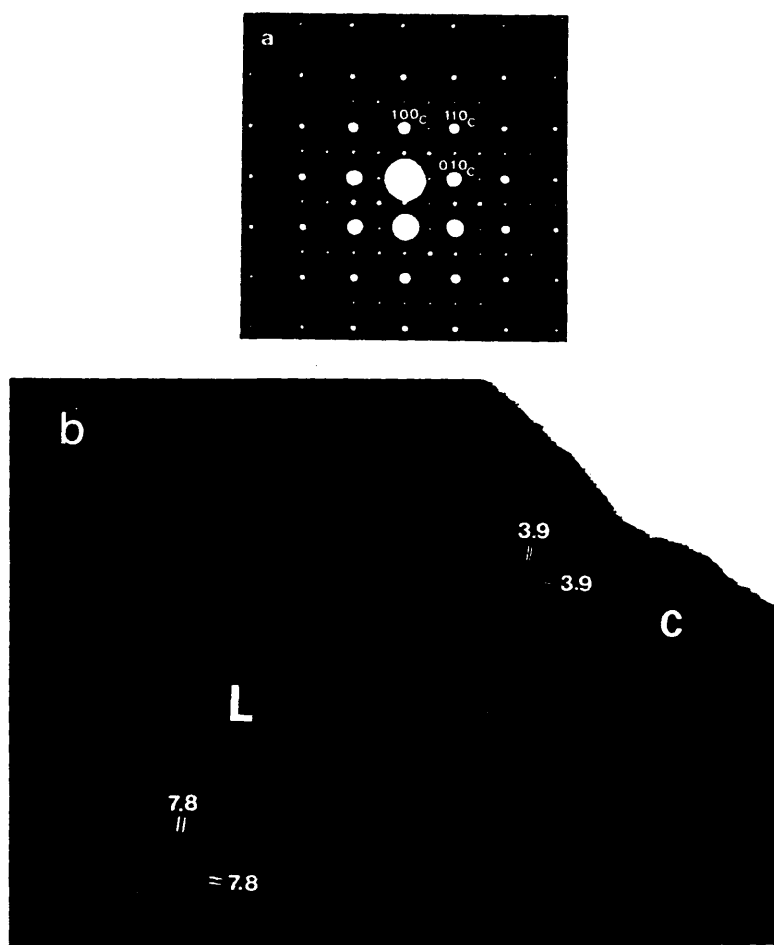


Figura V.3. a. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{Ba}_{1/4}\text{La}_{3/4}\text{FeO}_3$. Eje de zona $[001]_c$. b. Imagen correspondiente.

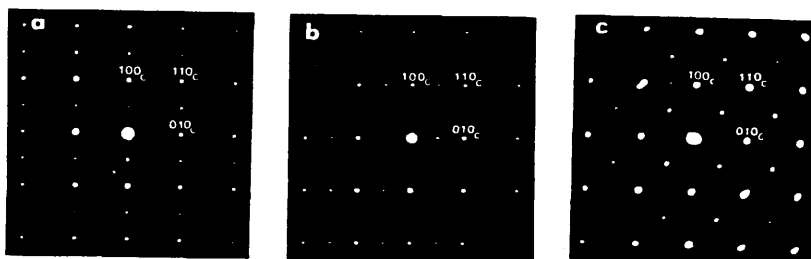


Figura V.4. a. Diagrama de difracción de electrones del dominio α
 b. Idem para el dominio β
 c. Idem para el dominio γ

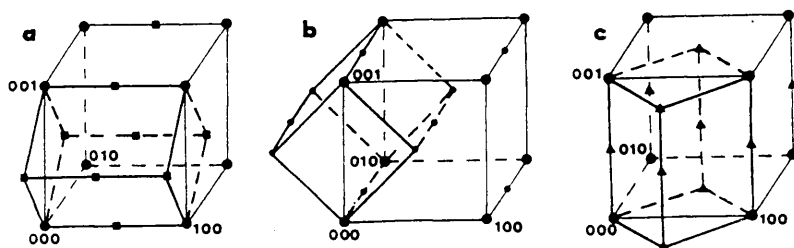


Figura V.5. Representaciones esquemáticas de las redes recíprocas correspondientes a los tres dominios anteriores.

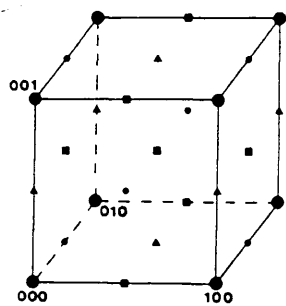


Figura V.6. Representación esquemática de la red recíproca total.

En el dominio C de la imagen la separación entre los planos que forman 90 es de 3.9 Å. Esto no puede corresponder a la fase tipo LaFeO_3 , sino a una fase cúbica tipo perovskita. Efectivamente el diagrama de difracción que aparece en la figura V.7.a, corresponde a la región C (dentro del mismo cristal que la región L). Todos los máximos de difracción pueden indexarse en una celda cúbica simple tipo perovskita. Sin embargo, si giramos 45° alrededor del eje a^* (figura V.7.b) aparece un máximo de difracción extra con respecto a la celda cúbica simple que dobla la dirección $[111]_C$. Esto indica, pues, que esta región corresponde a una zona donde la simetría es cúbica pero el parámetro es doble. Si utilizamos ahora un área de selección mayor, nos encontramos con el diagrama de difracción de la figura V.8 que corresponde a la suma de los dos diagramas de las figuras V.9. (fase ortorrómbica) y V.7.b (fase cúbica) con eje de zona $[0\bar{1}1]_C$. La representación de estos planos recíprocos y el plano resultante de la superposición de ambos, aparecen respectivamente, en las figuras V.10.a, b y c.

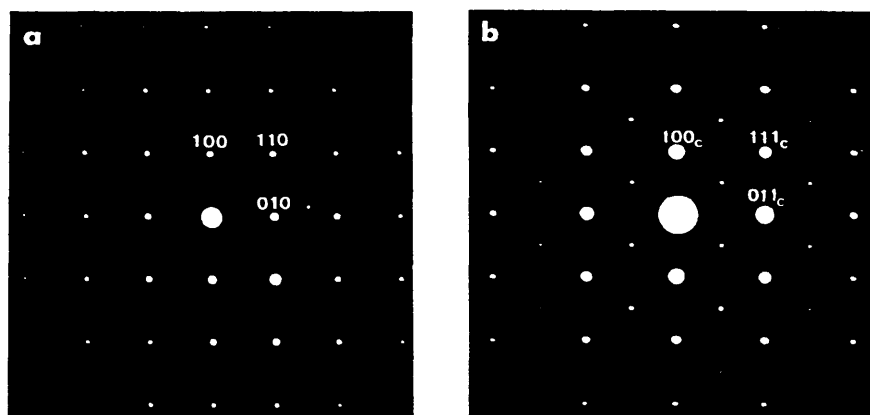


Figura V.7. a. Diagrama de difracción de electrones del material
 $x = 1/4$. Eje de zona $[001]_c$ (zona C de la figura 3.b).

b. Diagrama de difracción de electrones del material
 $x = 1/4$. Eje de zona $[0\bar{1}1]_c$ (zona C de la figura 3.b).

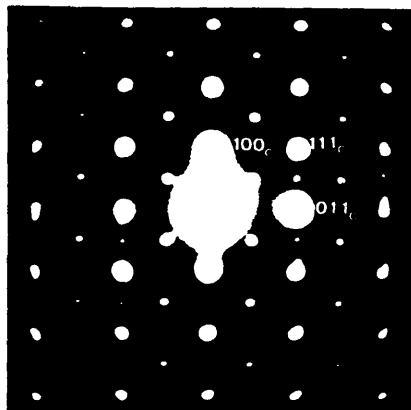


Figura V.8. Diagrama de difracción de electrones del material $x = 1/4$. Eje de zona $[0\bar{1}1]_c$ en el que se observa la superposición de los dos dominios de las figuras V.7.b y V.9.

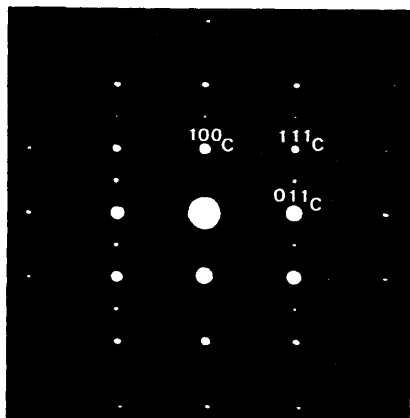


Figura V.9. Diagrama de difracción de electrones del material $x = 1/4$. Eje de zona $[0\bar{1}1]_c$ (zona L de la figura 3.b).

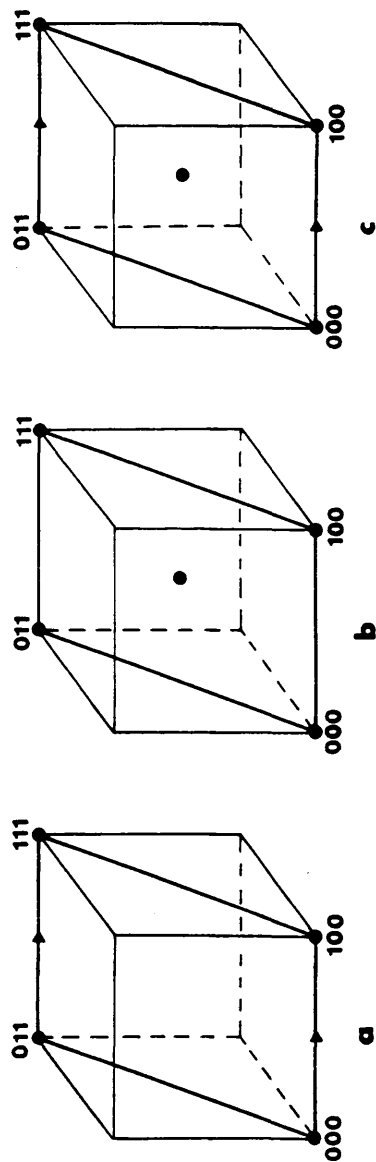


Figura V.10. Representación esquemática de los planos recíprocos , correspondientes

a los diagramas de difracción de las figuras :

7.b. (b), 9 (a) y 8(c).

La fase de composición nominal $\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$ presenta un diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje c similar al observado en la figura V.7.a, en el que, por tanto, todos los máximos de difracción se indexan en una celda de simetría cúbica. Una vez más, y al igual que ocurría en la región C de la fase anterior, un giro de 45° alrededor del eje a indica un máximo de difracción "extra" respecto a la red cúbica simple en la dirección $[111]$. En la figura V.11 aparece el diagrama de difracción correspondiente al mismo material a lo largo de eje de zona $[0\bar{1}3]$ que confirma la existencia de dicho máximo en las direcciones $[111]_c$ y equivalentes. En la figura V.12. a, representamos de forma esquemática los planos recíprocos que aparecen en los diagramas de difracción de electrones de las figuras V.11 y de la figura V.13, que corresponde al eje de zona $[0\bar{1}2]_c$; como puede observarse, este diagrama sería similar al de una perovskita cúbica simple.

La figura V.14, muestra la imagen correspondiente al diagrama de difracción de la figura V.7.b a lo largo de la dirección $[0\bar{1}1]_c$. Podemos observar que, además de los dominios formados por planos de 7.9 y 5.7 Å a 90° , existen otros de sólo 3.9 Å. Esto indica que, dentro del mismo cristal, coexisten una fase cúbica doble con otra cúbica simple. Esto confirma los resultados encontrados por difracción de rayos X. Efectivamente, las perovskitas dobles que presentan orden catiónico total en alguna de las subredes, suelen dar lugar a diagramas de difracción de rayos X en los que se observan todos los máximos de difracción permitidos por el grupo espacial,

correspondientes a una perovskita doble. En este caso, sólo la difracción de electrones (menor λ) puede detectar estos estados de orden, lo que confirma que sólo algunas regiones del cristal presentan este tipo de orden.

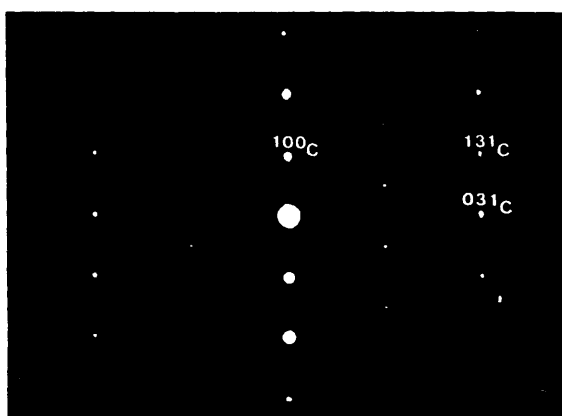


Figura V.11. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $x = 1/3$. Eje de zona $[0\bar{1}3]_C$.

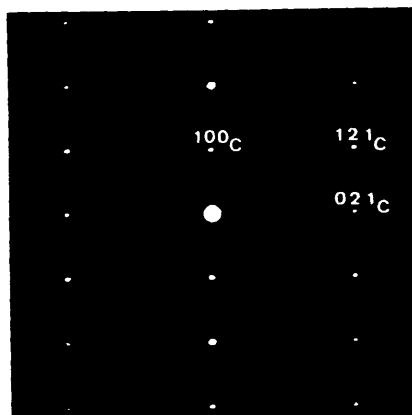


Figura V.13. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $x = 1/3$. Eje de zona $[0\bar{1}2]_C$.

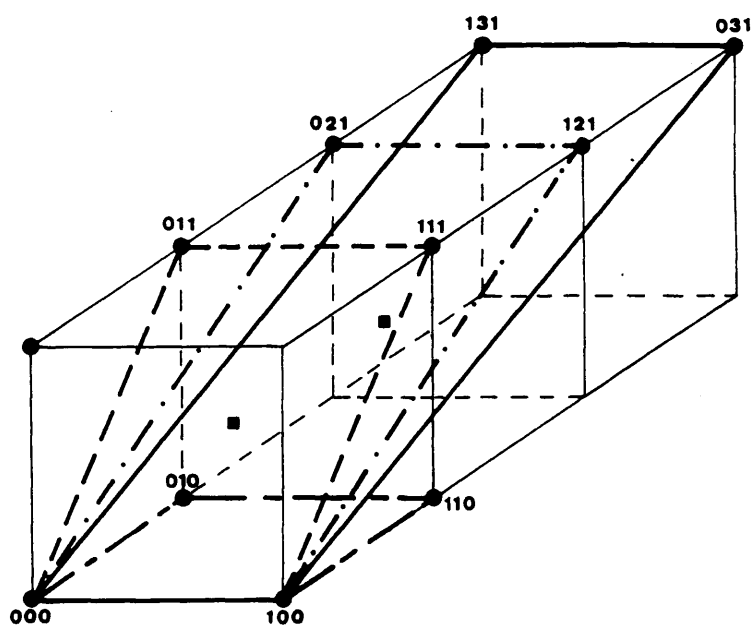


Figura V.12. Representación esquemática de los planos recíprocos de las figuras V.7.a, V.7.b, V.11 y V.13.



Figura V.14. Micrografia correspondiente al material $x = 1/3$.
Eje de zona $[0\bar{1}1]_c$.

La fase de composición $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{3-y}$ muestra un diagrama de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[001]_c$, similar al de la figura V.7.b correspondiente a una red cúbica tipo perovskita. Un giro de 45° alrededor del eje a^* (figura V.15.) indica que la celda cúbica es simple (la dirección g_{111c} no está doblada).

Idénticos resultados se encuentran para la fase de composición nominal $\text{Ba}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_{3-y}$: simetría cúbica simple.

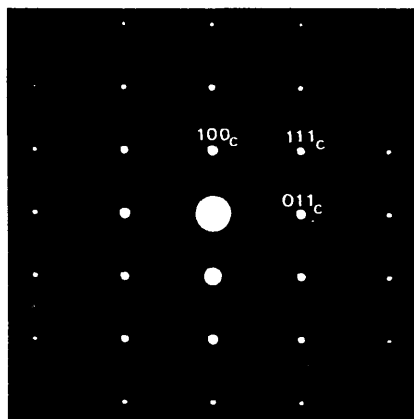


Figura V.15. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.94}$. Eje de zona $[0\bar{1}1]_c$.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Para discutir los resultados encontrados en este sistema en el margen de composición $0 < x < 1$ empezaremos con el material con $x = 1/3$, de composición nominal $Ba_{1/3}La_{2/3}FeO_3$.

Como hemos mencionado anteriormente y puede observarse en la figura V.13, en este material encontramos que, dentro del mismo cristal, coexisten regiones con una celda tipo perovskita (cúbica simple), con otras en las que la celda unidad es cúbica doble. Este tipo de simetría, en el que todos los ejes están doblados con respecto a la perovskita parece indicar la existencia de un orden en la subred catiónica A entre el lantano y el bario y, asociado a éste, otro orden entre el Fe^{3+} y el Fe^{4+} en la subred B. En estas zonas, por razones electroestáticas, tanto el La-Ba como el $Fe^{3+}-Fe^{4+}$, estarían en una relación 1:1. el bario estaría rodeado por átomos de lantano y de la misma forma, los átomos de lantano por átomos de bario. La pequeña diferencia entre los factores de difusión de estos elementos, hace que este orden catiónico por sí solo, no pudiera observarse ni por difracción de electrones ni por microscopía electrónica. Sin embargo, la diferencia de cargas y, sobre todo, el distinto tamaño de los átomos debe introducir deformaciones en la red. Si suponemos que el La -XII $r_{La^{3+}} = 1.3$ Å contrae la red y el Ba XII $r_{Ba^{2+}} = 1.61$ Å la expande, se introducirán forzosamente distorsiones en los octaedros FeO_6 que, según el orden Ba-La indicado, conducirá a una red cúbica doble. De este modo podríamos explicar los dominios del cristal donde los ejes,

respecto a la estructura tipo perovskita están doblados. Las zonas donde la simetría es cúbica simple deben corresponder a aquellas en las que este orden catiónico no tenga lugar. Esto puede deberse a que la relación Ba:La no es 1:1 (composición nominal $Ba_{1/3}La_{2/3}FeO_3$) por lo que tiene que haber zonas en la que la composición no sea la adecuada para el orden descrito. Este material está formado por tanto, por intercrecimientos de una fase cúbica doble (orden catiónico) y otra cúbica simple (orden catiónico no establecido).

Para el material de composición $Ba_{1/4}La_{3/4}FeO_3$, con una mayor proporción de lantano, la fase cúbica doble, indicada con C en la imagen correspondiente a la figura V.3.b existe con una tipo ortoferrita de lantano (L en la figura V.3.b).

De acuerdo con el razonamiento del caso anterior, la fase de simetría ortorrómbica debe corresponder a zonas del cristal en las que la proporción de lantano sea mayor, con lo que se mantiene la simetría de $LaFeO_3$. Por el contrario la fase cúbica doble corresponderá a aquellas zonas en las que la relación La:Ba sea 1:1 y será debida (al igual que en la fase anterior) a un orden catiónico en la subred A y, consecuentemente en la B.

Según esto, parecería lógico que fuera la fase con igual proporción de bario que lantano ($x = 1/2$) la que diera lugar a una fase donde el orden catiónico estuviera totalmente establecido. Esto, sin embargo, no es así. En esta fase y como indicábamos en el apartado V.2, la simetría encontrada es cúbica simple. Tenemos ahora que recordar los resultados obtenidos por análisis representados en función de x en la figura V.2. Podemos

observar, que, mientras que en las dos fases anteriores ($x = 0.25$, $x = 1/3$) no había vacantes oxígeno, en la fase $Ba_{1/2}La_{1/2}FeO_{2.94}$ alcanzan el 6% y en la $Ba_{2/3}La_{1/3}FeO_{2.85}$ que presenta idéntica simetría el 15%. Estas vacantes parecen ser la causa de que el orden señalado no se produzca. En este caso son los cationes Fe^{3+} - Fe^{4+} los que no están en relación 1:1 y, de acuerdo con los resultados, las vacantes y los cationes -subred A y B- se sitúan al azar, obteniéndose una fase de simetría cúbica simple.

En el margen entre $2/3 < x < 1.0$, se obtiene una mezcla de fases, que se observa ya mediante la difracción de rayos X, entre la fase monoclinica $Ba_2Fe_2O_5$ y una fase de simetría cúbica.

V.1.4. PROPIEDADES MAGNETICAS

En la figura V.16 se representa la variación de la inversa de la susceptibilidad molar, χ_M^{-1} con la inversa de la temperatura, en los materiales estudiados.

Todos los materiales son antiferromagnéticos. Las composiciones $x = 1/4$ y $x = 1/3$ presentan una débil componente ferromagnética por debajo de la temperatura de orden.

Las temperaturas de orden para cada uno de ellos son, 370 K para el material $x = 1/4$, 360 K para el $x = 1/3$, 305 K para el material $x = 1/2$ y 290 K para el $x = 2/3$.

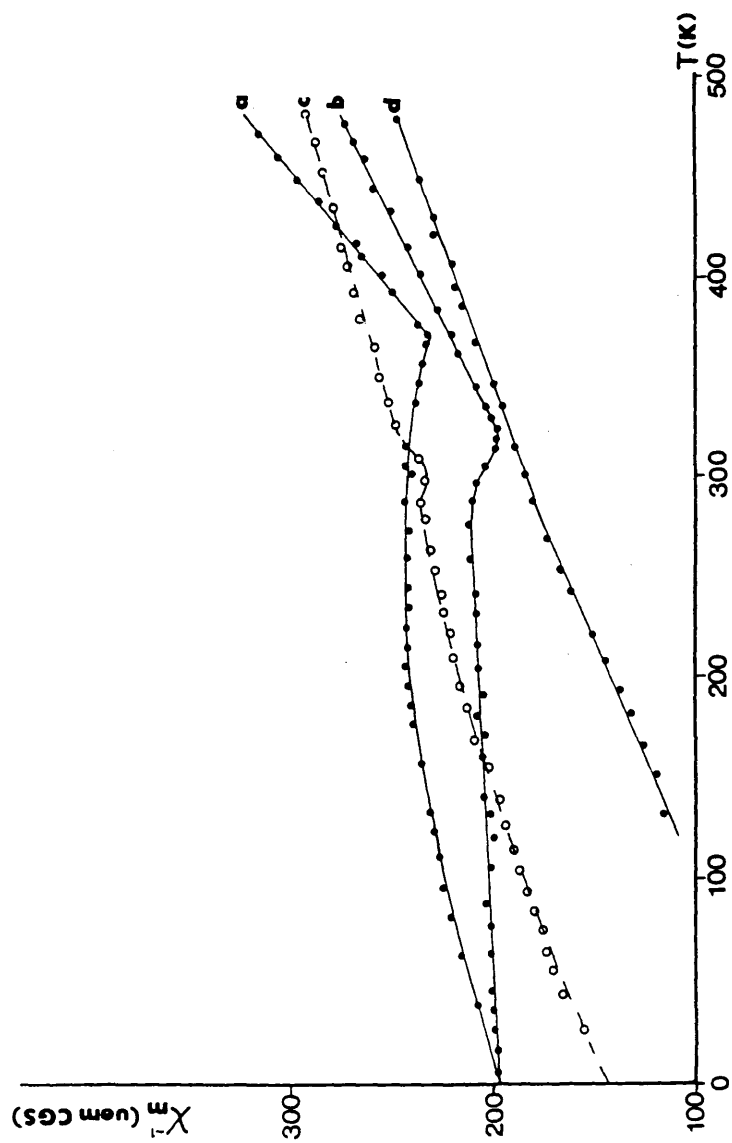


Figura V.16. Evolución térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para los materiales del sistema $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ $x = 1/4$ (a), $x = 1/3$ (b), $x = 1/2$ (c) y $x = 2/3$ (d).

A temperaturas superiores a 200°C, la composición de los materiales no es estable. Por ello, el dominio paramagnético de los mismos no ha podido ser estudiado. Como consecuencia de esto, el valor de la constante de Curie molar no ha podido ser determinada.

En la figura V.17 representamos el valor de la temperatura de orden de los materiales $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_2^{4+}\text{O}_{3-y}$, en función de la cantidad de Fe^{4+} . La temperatura de orden aumenta cuando la cantidad de Fe^{4+} disminuye, de acuerdo con la sustitución del Fe^{3+} , $3d^5$, por el Fe^{4+} , $3d^4$.

Un estudio similar ha sido realizado en los sistemas Ca-La-Fe-O y Sr-La-Fe-O (2,3). Nos ha parecido interesante presentar estos resultados junto a los obtenidos para el sistema Ba-La-Fe-O (figura V. 17). La disminución de la temperatura de orden con el aumento de la cantidad de Fe^{4+} , parece ser independiente del catión A en estas fases e, incluso, de la relación Ba/La, Sr/La o Ca/La en cada caso. En esta misma representación, el valor de la temperatura de orden para el material $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ (3), donde todo el Mn^{3+} ($3d^4$) se encuentra en estado de alto espín, ha sido representado. La disminución observada de la temperatura de orden en los sistemas de $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{4+}$ parece indicar que, en estos materiales, el Fe^{4+} debe encontrarse, al menos parcialmente, en estado de bajo espín.

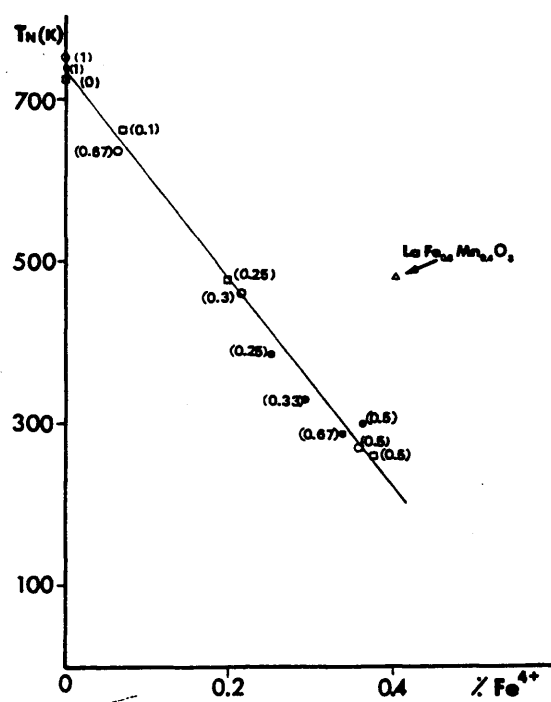


Figura V.17. Variación de la temperatura de orden de los materiales

$\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ (•), $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ (□) y

$\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ (○) en función de la cantidad de Fe^{4+} .

V.1.8. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

En la figura V.18, representamos la variación del logaritmo de la conductividad eléctrica en función de la inversa de la temperatura, para los materiales $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_{3-y}$. La Energía de activación térmica, E_a , se obtiene a partir de la pendiente calculada en los dominios lineales de $\log \sigma = f(1/T)$.

En la figura V.18.b, representamos la variación de la energía de activación de estos materiales en función de la cantidad de Fe^{4+} . La energía disminuye al aumentar ésta. Esta variación puede ser una consecuencia del aumento de la covalencia del enlace Fe-O (disminuye el tamaño de la celda) con el aumento de la cantidad de Fe^{4+} , lo que origina un aumento de la anchura de las bandas (σ_g^* o π_g^*) lo que da lugar a una disminución de la energía de activación.

J.C. Grenier *et al* (3,4) estudian la variación de la energía de activación en función del contenido en Fe^{4+} en el sistema Sr-La-Fe-O. La variación encontrada es totalmente similar a la obtenida en el sistema Ba-La-Fe-O, la disminución de la energía con el aumento del contenido de Fe^{4+} . Para un valor determinado de Fe^{4+} , la energía es menor en las fases de estroncio. Así, por ejemplo, en el material $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.94}$ el valor de la energía de activación es de 0.33 ev., mientras que para el material $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.94}$, es de 0.13 ev. Esto puede igualmente, ser consecuencia de la mayor covalencia del enlace Fe-O en el caso de los materiales de estroncio que en los de bario debido al menor tamaño de la celda. Efectivamente, para la fase con bario

$V = 61.26 \text{ \AA}^3$ mientras que en el material con estroncio
 $V = 57.91 \text{ \AA}^3$.

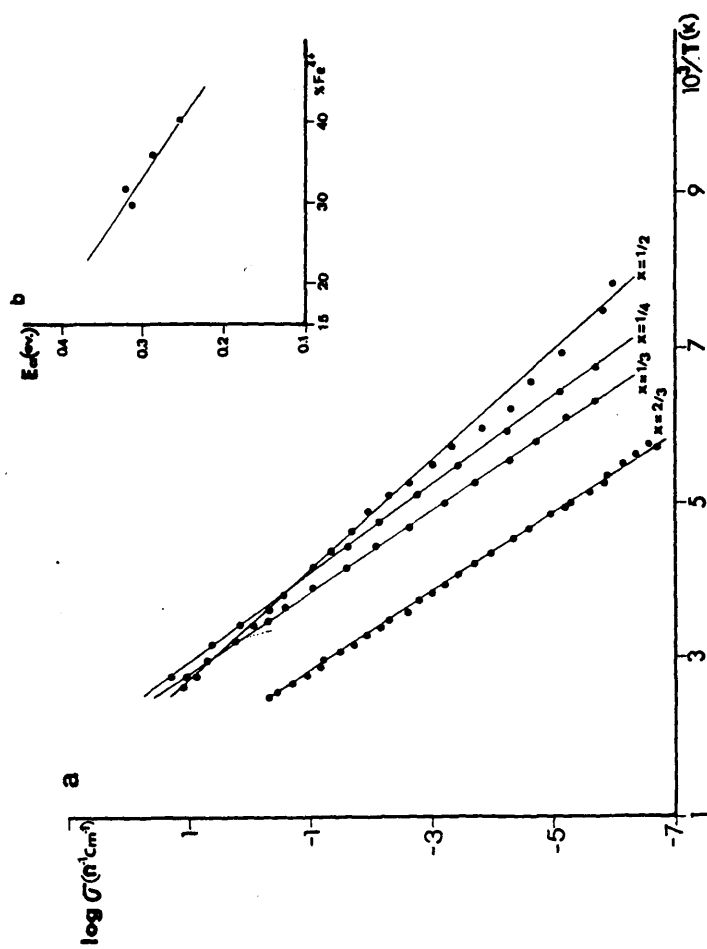


Figura V.18. a. Variación térmica de la conductividad para los materiales $\text{BaLa}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$.
b. Variación de la Energía de activación con la concentración de Fe^{4+} .

MUESTRAS REDUCIDAS : $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{3-x/2}$

V.2.1 MATERIALES OBTENIDOS

Como se ha indicado en el apartado III.2., las muestras reducidas han sido sintetizadas por reducción, en atmósfera de $\text{Ar}(\text{H}_2)$ de las correspondientes muestras oxidadas.

El análisis químico de las mismas, muestra que todo el hierro está en estado de oxidación +3. De acuerdo con esto, podemos formular estos materiales como $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{3-x/2}$. Los materiales obtenidos, se recogen en la siguiente tabla :

x	COMPOSICION NOMINAL
1/4	$\text{Ba}_{1/4}\text{La}_{3/4}\text{FeO}_{2.875}$
1/3	$\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{2/3}\text{FeO}_{2.833}$
1/2	$\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$
2/3	$\text{Ba}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_{2.67}$
3/4	$\text{Ba}_{3/4}\text{La}_{1/4}\text{FeO}_{2.625}$
4/5	$\text{Ba}_{4/5}\text{La}_{1/5}\text{FeO}_{2.60}$
9/10	$\text{Ba}_{9/10}\text{La}_{1/10}\text{FeO}_{2.55}$
1	$\text{BaFeO}_{2.50}$

V.2.2. DIFRACCION DE RAYOS X

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, indican la existencia de tres zonas diferentes :

- Una región ortorrómbica tipo LaFeO_3 , para valores de x comprendidos entre $0 \leq x \leq 1/4$.
- Una región cúbica tipo perovskita en el margen de composición $1/3 \leq x \leq 2/3$.
- Una región bifásica cúbica y monoclinica tipo $\text{BaFeO}_{2.50}$ en el margen de composición $2/3 \leq x < 1$.
- $x = 1$: $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría monoclinica.

En la tabla V-III, se recogen los valores de los parámetros cristalinos obtenidos para estos materiales, así como el parámetro de la subcelda cúbica a_c obtenido a partir de las correspondientes relaciones geométricas.

TABLA V-III. Parámetros reticulares obtenidos para los materiales de esta serie.

x	a	b	c	a_c
0	5.553(2)	5.563(2)	7.867(1)	3.930
1/4	5.562(1)	5.571(1)	7.866(1)	3.933
1/3	3.945(1)	--	--	3.945
1/2	3.956(1)	--	--	3.958
2/3	3.981(1)	--	--	3.981
1	6.969(1)	11.724(1)	23.431(5)	4.08

$$\beta = 98.47(1)^\circ$$

Si comparamos estos valores con los obtenidos para las correspondientes muestras oxidadas, podemos observar un aumento de los parámetros reticulares con respecto a éstas, debido al menor radio iónico del Fe^{4+} en relación al del Fe^{3+} (1).

En la figura V.19, representamos la variación del parámetro a_c con el valor de x, es decir, con la cantidad de Ba en las muestras.

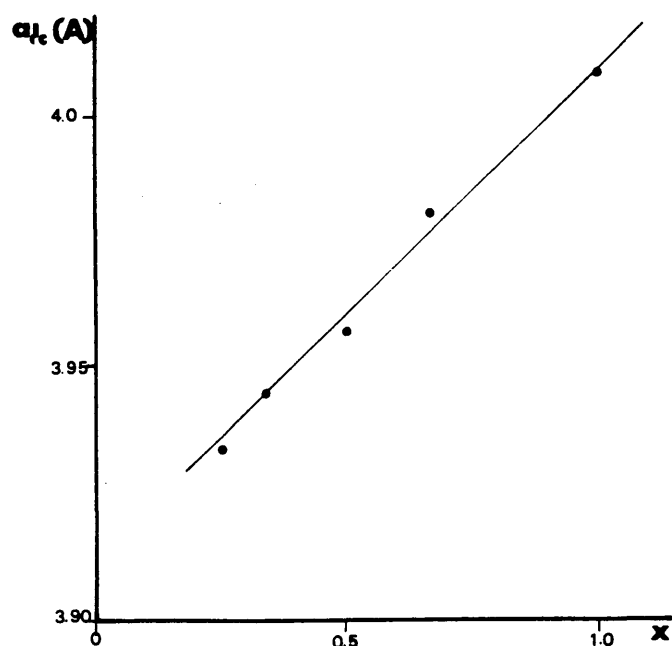


Figura V.19. Variación del parámetro a_c con x .

Como puede apreciarse, de una forma aproximada, estos valores pueden ajustarse a una línea recta. La justificación de este comportamiento casi lineal, puede entenderse a partir de los valores de los radios iónicos de los cationes que intervienen. El radio iónico del lantano, en coordinación XII, es de 1.36 Å, mientras que el del bario, en coordinación XII, es de 1.60 Å. De acuerdo con esto, el aumento de la cantidad de Ba, justifica el aumento del volumen de la celda unidad y, consecuentemente, del parámetro de la misma.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de estas muestras, son similares a los de las muestras oxidadas. Sin embargo, los resultados del análisis químico indican que el contenido en vacantes oxígeno de las muestras reducidas es, lógicamente, mayor que el de las correspondientes oxidadas. Esto permite sugerir que la acomodación de la no estequiometría en estos materiales, debe establecerse por una vía diferente. Por ello, se hace necesario un estudio más profundo por difracción de electrones y microscopía electrónica.

V.2.3. DIFRACCION DE ELECTRONES

Los materiales de composición $Ba_{1/4}La_{3/4}FeO_{2.875}$ y $Ba_{1/3}La_{2/3}FeO_{2.833}$, presentan los mismos diagramas de difracción de electrones de los materiales con el mismo contenido en Ba y La, sin que se detecten alargamientos de los máximos de difracción ni la presencia de máximos de superestructura, que indicaran la existencia de algún estado de orden de las vacantes. Parece, por tanto, que la no estequiometría en estos materiales, se acomoda por medio de la distribución al azar de las vacantes oxígeno.

Los materiales de composición $Ba_{1/2}La_{1/2}FeO_{2.75}$ y $Ba_{1/3}La_{2/3}FeO_{2.67}$, presentan diagramas de difracción de electrones similares entre si pero diferentes a los observados en las correspondientes fases oxidadas.

En la figura V.20 mostramos el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[001]_C$. Puede observarse la presencia de máximos de difracción que doblan los ejes a^* y b^* cúbicos. Sin embargo, la dirección $(110)_C^*$ no está doblada. Girando 45° alrededor del eje a^* , nos encontramos con el diagrama de difracción de electrones de la figura V.21 con eje de zona $[0\bar{1}1]_C$; la única dirección que aparece doblada con respecto a la subcelda perovskita es el eje a^* sin que se observe ninguna reflexión que doble las direcciones $(110)_C^*$ y $(111)_C^*$. Este diagrama podría atribuirse a una celda unidad tetragonal de parámetros $2a_C \times a_C \times a_C$. Sin embargo, el diagrama de difracción de electrones anterior, sugiere que la situación es algo más compleja como quiera que al menos dos ejes, con respecto a la celda cúbica perovskita se encuentran doblados.

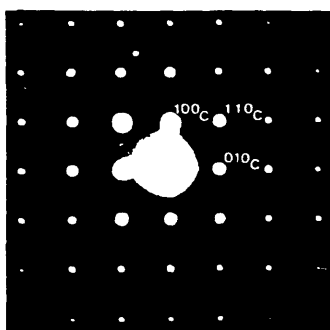


Figura V.20. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$. Eje de zona $[001]_c$.

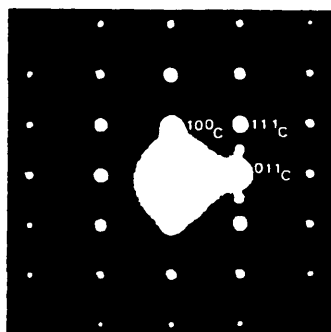


Figura V.21. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$. Eje de zona $[0\bar{1}1]_c$.

En la figura V.22, se observa el diagrama de difracción de electrones con eje de zona $[0\bar{1}2]_c$. Tanto la dirección $(021)_c$ como el eje a^* aparecen doblados, lo que indica que el eje c^* también se encuentra doblado. Por último, en la figura V.23 se observa el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}3]_c$. Una vez más, la única dirección doblada es la correspondiente al eje a^* , lo que resulta sorprendente ya que si los tres ejes a^* , b^* y c^* estuvieran doblados con respecto a la subcelda perovskita, las reflexiones $(031)_c$ y $(131)_c$ también deberían estarlo.

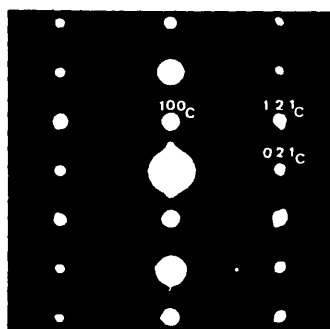


Figura V.22. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$. Eje de zona $[0\bar{1}2]_c$.

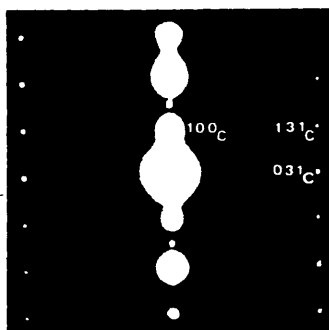


Figura V.23. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al material $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$. Eje de zona $[0\bar{1}3]_c$.

El conjunto de estos resultados sugiere que aunque los tres ejes perovskita aparecen doblados, no se trata de una celda cúbica doble.

Efectivamente, en la figura V.24, se representa esquemáticamente los planos recíprocos correspondientes a las figuras anteriores en relación con una celda perovskita simple.

Esta situación se ha atribuido a la presencia de dominios (5,6) en el cristal de forma que el eje múltiple perovskita alterna al azar en las tres direcciones del espacio. De acuerdo con esto, la red recíproca de nuestro material, representada en la figura V.25, estará formada por la yuxtaposición de las tres redes recíprocas representadas en las figuras V.26.a, b y c. En cada una de ellas la simetría es métricamente tetragonal con parámetros : $2a_c \times a_c \times a_c$, $a_c \times 2a_c \times a_c$ y $a_c \times a_c \times 2a_c$ respectivamente.

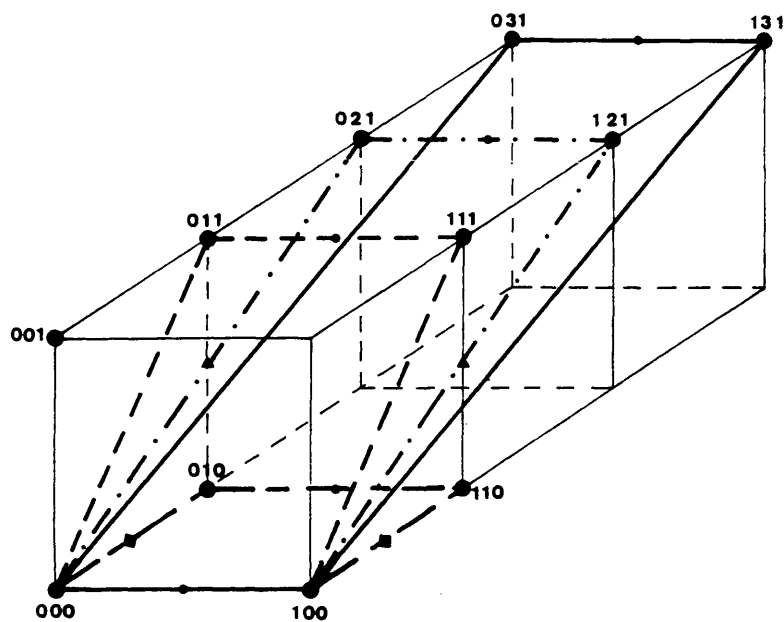


Figura V.24 Representaciones esquemáticas de los planos recíprocos correspondientes a las figuras V.19, 20, 21 y 22.

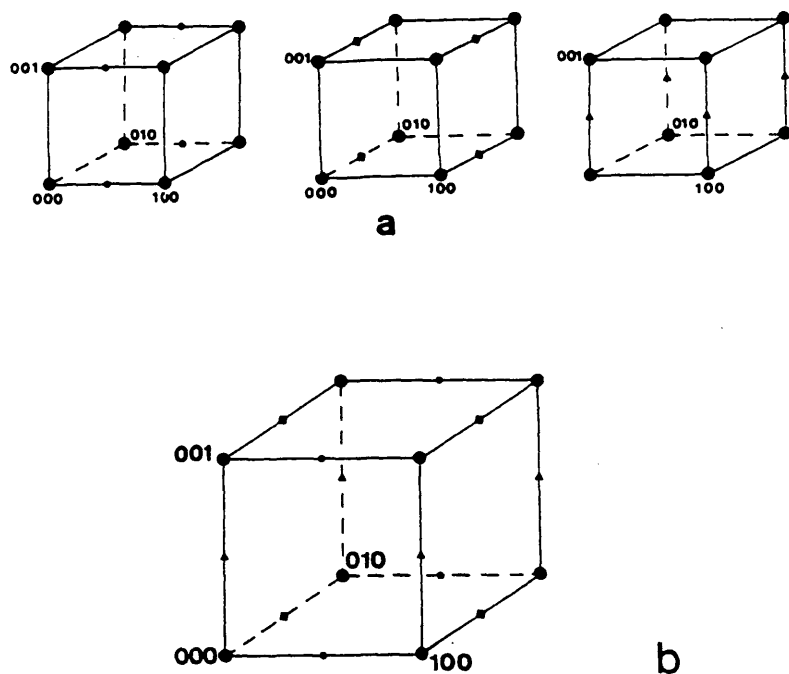


Figura V.25. a. Representación esquemática de las tres redes recíprocas correspondientes al material $\text{Ba}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{FeO}_{2.75}$, cuyos parámetros son $2a_c \times a_c \times a_c$, $a_c \times 2a_c \times a_c$, $a_c \times a_c \times 2a_c$ respectivamente.
b. Red recíproca total obtenida por la superposición de las tres anteriores.

Del conjunto de resultados obtenidos en el sistema Ba-La-Fe-C tanto para las muestras oxidadas como las reducidas, pueden extraerse las siguientes conclusiones :

- La introducción de lantano en el sistema BaFeO_{3-y} da lugar a fases donde las capas AO_3 se empaquetan cúbicamente .

- Esto podría hacer pensar que el tipo de acomodación de la no estequiometría fuera similar al de otros sistemas estudiados como el Ca-La-Fe-O en el que las variaciones de composición se acomodan o bien por intercrecimientos ordenados (7) o desordenados (8,9) de la perovskita (LaFeO_3) y la Brownmillerita ($\text{CaFeO}_{2.50}$), o bien por formación de dominios de algunas de estas fases (10,11). Sin embargo, en nuestro caso, estos tipos de orden no se establecen debido a que el material $\text{BaFeO}_{2.50}$ presenta una superestructura de la Perovskita absolutamente distinta a la de la ortoferrita de lantano LaFeO_3 por lo que su intercrecimiento para la formación de nuevas fases resulta imposible.

V.3. BIBLIOGRAFIA

1. R.D. Shannon y C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., B25, 925 (1969).
2. S. Komornicki, Tesis de Universidad de Burdeos (1981).
3. N. Ea, Tesis de tercer ciclo, Universidad de Burdeos (1981).
4. J.C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard y M. Abou Sekkina. Mat. Res. Bull., 19, 130 (1984).
5. M.A. Alario Franco y J.C. Joubert, Solid State Chem, 1982, Proceedings of the second European Conference, 3, 729 (Veldhoven).
6. M.A. Alario Franco, J.C. Joubert y J.P.Lévy, Mat. Res. Bull., 17, 733 (1982).
7. J.C. Grenier, M. Pouchard y P. Hagenmuller, Structure and Bonding, 47, 1 (1981).
8. M. Vallet Regi, J. González Calbet, M.A. Alario Franco, J.C. Grenier y P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 55,3, 251 (1984).
9. J. González Calbet, M. Vallet Regi, M.A. Alario Franco y J.C. Grenier, Mat. Res. Bull., 18, 285 (1983).
10. M.A. Alario Franco, J.M. González Calbet, M. Vallet Regi y J.C. Grenier, J. Solid State Chem., 49, 219 (1983).

11. M.A. Alario Franco, M.J. R. Henche, M. Vallet,
J.M.G. Calbet, J.C. Grenier , A. Wattiaux y P. Hagenmuller,
J. Solid State Chem., **45** (1982).

VI. CONCLUSIONES

1. En el sistema BaFeO_{3-y} , se han encontrado tres regiones estructuralmente diferentes en función de la variación de la estequiometría :

- * $\text{BaFeO}_{2.93}$ - $\text{BaFeO}_{2.87}$: Simetría hexagonal tipo 12H.
- * $\text{BaFeO}_{2.80}$ - $\text{BaFeO}_{2.65}$: Simetría hexagonal tipo 6H.
- * $\text{BaFeO}_{2.60}$ - $\text{BaFeO}_{2.56}$: Simetría ortorrómbica.

2. En el margen de composición $\text{BaFeO}_{2.93}$ - $\text{BaFeO}_{2.87}$ se pone de manifiesto la existencia de una simetría hexagonal tipo 12H que no varía al disminuir el contenido en oxígeno. El estudio por difracción de electrones y la aplicación del Método de Rietveld a los datos de difracción de rayos X ha permitido refinar la estructura del material $\text{BaFeO}_{2.93}$, que presenta simetría romboédrica y grupo de espacio R3m.

3. Los materiales del margen de composición $\text{BaFeO}_{2.80}$ - $\text{BaFeO}_{2.65}$, presentan el tipo estructural 6H. Los materiales con valores de y superiores a 0.25 presentan, de acuerdo con los datos de microscopía electrónica, intercrecimientos desordenados de una celda tipo 6H y otra de simetría cúbica.

Para y igual a 0.25 se pueden proponer varios modelos de la distribución de oxígeno en las capas AO_3 de la fase única correspondiente a la estequiometría $\text{BaFeO}_{2.75}$.

Para valores de y superiores a 0.25 la no estequiometría de estos materiales se acomoda al azar manteniendo la simetría 6H de 0.25.

4. En el margen de composición $\text{BaFeO}_{2.60}$ - $\text{BaFeO}_{2.5+s}$ se ha identificado una nueva fase de simetría ortorrómbica y de composición aproximada $\text{BaFeO}_{2.54}$ que presenta una textura en dominios.

En el margen de composición comprendido entre 2.54 y 2.60, se obtienen mezclas de la fase 6H hexagonal y de la citada fase ortorrómbica en dominios.

Por otra parte, la acomodación de la no estequiometría en el margen entre 2.50 y 2.54 tiene lugar por medio de intercrecimientos dentro del mismo cristal de dominios de la fase ortorrómbica y de la fase monoclinica $\text{BaFeO}_{2.50}$.

5. El estudio por Microscopía electrónica del material $\text{BaFeO}_{2.50}$ ha permitido determinar que su simetría es monoclinica de parámetros reticulares : $a = 6.964(1) \text{ \AA}$, $b = 11.724(1) \text{ \AA}$, $c = 23.431(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98.47(1)^\circ$.
6. La sustitución en este sistema de iones Ba^{2+} por La^{3+} , $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+,4+}_2\text{O}_{3-y}$ da lugar a tres regiones diferentes en las que la no estequiometría se acomoda por medio de vacantes oxígeno dispuestas al azar, de la forma siguiente :
- * $0 < x < 0.25$: Fases tipo ortoferrita de lantano, LaFeO_3 .
 - * $0.25 < x < 0.33$: Fases de simetría cúbica doble
 - * $0.33 < x < 0.7$: Fases de simetría cúbica tipo Perovskita
- Entre 0.7 y 1.0, se obtiene una mezcla de fases, cúbica y $\text{BaFeO}_{2.50}$ de simetría monoclinica.

7. La reducción de las fases anteriores da lugar a dos regiones diferentes en el sistema $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{3-y}$ en las que la acomodación de la no estequiometría tiene lugar bien por medio de la distribución al azar de vacantes oxígeno ($0 \leq x < 1/2$) o por la formación de microdominios tridimensionales de una fase de simetría máxima tetragonal ($1/2 \leq x \leq 2/3$).
8. El conjunto de resultados aportados en el presente trabajo permite por vez primera el conocimiento sistemático de la no estequiometría por deficiencia aniónica en las ferritas de bario de tipo estructural perovskita.

Asimismo, para el conocimiento de los diferentes estados de orden de estos óxidos de hierro es imprescindible el uso conjunto de , al menos, las técnicas de difracción de electrones, microscopía electrónica y espectroscopía Mössbauer.

VII. ANEXO

EL METODO DE RIETVELD

En 1967 M. Rietveld (1,2) introdujo un procedimiento para el afinamiento de estructuras cristalinas de muestras policristalinas a partir de datos de difracción de neutrones. La estructura de un compuesto se afina ajustando el perfil completo del difractograma a un perfil calculado para un modelo que depende de los parámetros a afinar.

Posteriormente, y como consecuencia de la amplia difusión de esta técnica, fue extendido a los datos de difracción de rayos X. Las dificultades en este caso son numerosas y han sido señaladas por G. Cheethan y J. Taylor en 1977 (3); una de ellas, a la que hemos hecho referencia varias veces en el trabajo, se relaciona con los factores de difusión atómico. En el caso de la difracción de neutrones, la longitud de Fermi caracteriza la interacción neutrón-núcleo. En la difracción de rayos X, la interacción con los electrones, viene caracterizada por el factor de difusión atómica. Mientras la longitud de Fermi en los neutrones varía erráticamente a lo largo del sistema periódico, el factor de difusión atómica, proporcional al número de electrones de cada átomo, varía monótonamente con el número atómico. Como consecuencia de esto, el diagrama de difracción obtenido por neutrones, es mucho más sensible a los parámetros estructurales, pudiéndose localizar los elementos más ligeros y distinguir perfectamente entre elementos de número atómico próximo. Por el contrario la difracción de rayos X sólo localiza a los átomos más pesados pero no, o muy mal a los ligeros y sólo puede distinguir

II

entre átomos de muy distinto número atómico.

La teoría del método de Rietveld, así como todas las funciones y expresiones utilizadas, se recogen en la tesis doctoral de J.R. Carvajal (4). Sin embargo, hemos creído conveniente recordar los parámetros que pueden afinarse así como las expresiones de los índices de acuerdo entre el modelo que se propone y los datos experimentales que se utilizan en este método.

Los parámetros que se afinan pueden ser estructurales o relativos al perfil, y en general, son:

- Parámetros estructurales
 - * posiciones atómicas
 - * factores de ocupación
 - * parámetros de vibración térmica
- Parámetros que describen el perfil de las líneas
 - * parámetro de celda
 - * parámetros que describen el fondo
 - * parámetros que describen el perfil

Descripción del perfil de las líneas

Para un pico de Bragg, la función que describe el perfil tendrá como parámetros que la caracterizan : la posición, la anchura a media altura, algún parámetro ligado a la forma del perfil y el parámetro de asimetría. La posición de las líneas vendrá determinada por los parámetros de celda, la longitud

III

de onda utilizada y la posición $2\theta_0$ del difractómetro.

La anchura a media altura, varía con el ángulo θ . En difracción de neutrones la función utilizada (5), es de la forma siguiente: $H_k^2 = u \operatorname{tg}^2 \theta_k + v \operatorname{tg} \theta_k + w$, siendo u, v y w parámetros ajustables en este método. La misma función ha sido utilizada hasta ahora en difracción de rayos X.

La forma del perfil, se describe por una función S multiplicada por otra A_s , que considera la asimetría de los picos. Esta función de asimetría, que sólo se considera para máximos de difracción de ángulos bajos, viene caracterizada por un parámetro de asimetría a_s , que también afinaremos por este método. Por otra parte, las funciones S , utilizadas en la descripción de los perfiles de las líneas han sido descritas por N. Joung y D.B. Wiles (6).

En total, un máximo de 12 parámetros sirven para describir completamente el perfil del difractograma.

Parámetros que describen el fondo

El fondo puede ser ajustado, bien a partir de la extrapolación de valores medidos en posiciones $2\theta_i$ no afectados por reflexiones de Bragg, o bien calculándolo con una función adecuada que se incluye en el modelo de afinamiento.

Indices de acuerdo

Se definen los siguientes índices de acuerdo :

$$1. \quad R_p = 100 \times \frac{\sum_i |Y_i(o) - Y_i(c)|}{\sum_i |Y_i(o)|}$$

IV

$Y_i(o)$: número de cuentas observadas en cada punto de barrido $2\theta_i$.

$Y_i(c)$: número de cuentas calculadas en cada punto de barrido $2\theta_i$.

El valor de la ordenada del perfil de difracción, calculada en cada punto $2\theta_i$, se calcula mediante la suma de las contribuciones de las K reflexiones de Bragg y el fondo correspondiente :

$$Y_i(c) = c \sum |I_K \Omega_{i,K} + B_i(c)|$$

c : factor de escala (constante durante la experiencia)

I_K : Intensidad integrada.

$\Omega_{i,K}$: función que describe el perfil de la línea.

B_i : término relativo al fondo.

$$2. \quad R_{wp} = 100 \times \frac{\sum |W_i (Y_i(o) - Y_i(c))^2|^{1/2}}{\sum |W_i (Y_i(o))^2|}$$

W_{ip} : factor que considera el peso estadístico asociado a la observación i.

$$3. \quad R_B = 100 \times \frac{\sum |I_K(o) - I_K(c)|}{\sum |I_K(o)|}$$

Criterios de un buen ajuste

La precisión del afinamiento de una estructura por el método de Rietveld, es mucho menor que la que se obtiene habitualmente con monocristales. Las desviaciones, en este caso, son un factor entre 5 y 20 veces mayores que las correspondientes a los resultados de un monocristal.

El orden de magnitud de los diferentes índices de acuerdo entre el modelo y los datos experimentales, para las funciones de perfil que dan mejor resultado, es el siguiente :

[1] $12 \leq R_p \leq 20$; $13 \leq R_{wp} \leq 25$; $3 \leq R_B \leq 12$.

M. Young (6) propone adoptar como criterio para decidir la bondad de un modelo dado, el valor de los índices de acuerdo R_B y R_{wp} . J.R. Carvajal (4), adopta idéntico criterio. De acuerdo con ellos, consideraremos que un modelo es correcto cuando los órdenes de magnitud de estos índices sean los indicados en la expresión [1].

Condiciones experimentales

El difractómetro utilizado ha sido el SIEMENS D-500 del instituto de Ciencia de Materiales del C.S.I.C. de Barcelona, dotado de un instrumento de contaje por pasos para recoger el número de cuentas Y_i , en función de la posición del detector. Los datos fueron directamente recogidos en una cinta magnética.

VI

Las condiciones experimentales, fueron las siguientes :

- Longitud de onda : radiación $K\alpha$, $K\alpha$ del Cu.
- velocidad del goniómetro : $1^\circ/\text{min.}$ (2θ)

Tiempo de contaje : 20 sg por paso.

Incremento angular: $2\theta = 0.05^\circ$.

VII

BIBLIOGRAFIA

1. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967).
2. H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
3. A.K. Cheethan y J.C. Taylor, *J. Solid State Chem.*, **21**, 253 (1977).
4. J. Rodríguez Carvajal, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona (1984).
5. G. Caglioti, A. Paoletti y F.P. Ricci, *Nucl. Instrum.*, **3**, 223 (1958).
6. R.A. Young y D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430 (1982).